TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PAR

M. Justus Liebig

TOME PREMIER

PARIS

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PAR

M. Justus Liebig

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GIESSEN.

TOME PREMIER.

PARIS

FORTIN, MASSON ET C[IE]

Successeurs de Crochard et C[e],

PLACE ET RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 1 ET 17.

1840

INTRODUCTION.

La chimie organique traite des matières qui se produisent dans les organes par l'action de la force vitale, et des décompositions qu'elles éprouvent sous l'influence d'autres substances.

Les principaux éléments qui constituent les corps organiques sont : le carbone, l'hydrogène, l'oxigène et l'azote ; toutes les substances organiques renferment deux, trois ou quatre de ces éléments ; rarement elles contiennent en outre du soufre et du phosphore.

Les différences fondamentales dans les propriétés des corps organiques ne dépendent pas, comme en chimie minérale, de la diversité des éléments constituants, mais bien des proportions pondérales dans lesquelles ceux-ci sont combinés, ou, à égalité de composition, de la manière dont ils se trouvent groupés.

L'objet principal de la chimie organique est donc la recherche de la composition, des propriétés et des réactions des combinaisons organiques, et du mode de groupement de leurs éléments. Par la connaissance de ces divers caractères, on parvient à établir des rapprochements entre certains groupes de composés organiques, et, par cela même, à apprécier le rapport intime qui les rattache les uns aux autres. Une théorie sur *la constitution* d'une série de composés n'est autre chose que l'expression de ce rapport.

Aucune substance organique ne renferme dans une molécule (un atome) moins de trois équivalents d'éléments ; quelquefois deux molécules sont unies de manière que la somme de leurs parties constituantes se trouve être égale à trois équivalents, comme c'est le cas, par exemple, pour le cyanogène, qui contient 2 équivalents de carbone et 1 équivalent d'azote. On ne connaît pas de combinaisons organiques dont la molécule ne renferme que 2 équivalents d'éléments ; quant au nombre d'équivalents contenus dans les molécules complexes, on en ignore absolument la limite.

Des expériences faites jusqu'à ce jour, il semble résulter que les molécules organiques simples sont des combinaisons d'un élément avec certains corps composés appelés *radicaux composés*, et jouant le rôle de corps simples, et que les molécules organiques complexes sont formées par la

réunion de plusieurs de ces radicaux ou par celle de leurs combinaisons avec d'autres corps.

Ces radicaux, s'ils étaient tous connus, nous fourniraient les moyens les plus sûrs pour établir la constitution des corps organiques; mais on conçoit qu'ils doivent être plus difficiles à isoler que les éléments inorganiques, attendu que ces derniers, une fois à l'état libre, n'éprouvent plus, comme eux, de transformation ultérieure. Jusqu'à présent on n'a isolé que deux radicaux: le *cyanogène* et le *mellon*, qui se distinguent par la simplicité de leur composition. Quant aux autres radicaux complexes, que nous connaissons seulement à l'état de combinaison avec d'autres corps, on n'est pas encore parvenu à les isoler, parce qu'ils se décomposent, soit seuls, soit au contact des corps qu'on emploie pour les séparer en de nouvelles combinaisons d'une composition plus simple; ils se rapprochent donc beaucoup de certains composés inorganiques de la nature de l'acide nitrosulfurique, qui ne possèdent une certaine stabilité qu'autant qu'ils sont combinés avec d'autres corps, et qui, au moment de s'en séparer, se décomposent en de nouveaux produits.

Dans les combinaisons des radicaux composés, on retrouve, à peu de chose près, les propriétés des combinaisons formées par les corps simples; ainsi, il existe des acides organiques correspondant aux oxides des corps non métalliques, et des bases organiques correspondant aux oxides métalliques. Enfin, les hydracides organiques à radical composé présentent les mêmes caractères que les hydracides à radical simple de la chimie minérale.

L'ammoniaque constitue une hydrobase fort curieuse, qui est sans analogue en chimie inorganique; elle forme l'hydrure d'un radical composé, et se comporte dans la plupart des cas comme un oxide métallique salifiable. Les hydracides se combinent, comme on sait, directement et sans le concours de l'eau, avec les oxides métalliques, et produisent des sels en *séparant de l'eau*. L'ammoniaque, au contraire, l'hydrobase par excellence, lorsqu'elle se combine directement et sans l'intervention de l'eau avec les acides oxigénés, ne donne pas de sel, c'est-à-dire de corps dans lequel la base puisse être déplacée par une autre base, et l'acide par un autre acide; elle n'occasionne la formation des corps salins qu'autant qu'une certaine quantité d'eau y reste combinée, et, en cela, elle présente donc un caractère tout à fait opposé à celui des acides hydrogénés.

Comme, dans les sels neutres formés par les acides organiques, on observe le même rapport constant entre l'oxigène de la base métallique et celui de l'acide, que dans les sels produits par les acides minéraux, il était très naturel d'admettre que dans les acides organiques l'oxigène était renfermé sous la même forme que dans les acides minéraux, et de les considérer par cette raison comme des oxides à radicaux composés. Cette manière de voir avait été émise par Berzélius déjà dans les premiers temps du développement de la chimie organique.

Parmi les acides plus complexes, il y en a quelques-uns que l'on peut

considérer, par analogie avec la combinaison d'acide sulfurique et d'acide chromique, comme des combinaisons doubles de deux oxides organiques, qui demeurent unis en neutralisant les bases, ou bien comme les oxides de la combinaison de deux radicaux organiques. Dans les circonstances actuelles, des expériences décisives ne sauraient être faites sur cette classe de corps, car on ne connaît pas même d'une manière satisfaisante la constitution des combinaisons qu'on regarde comme parties intégrantes de ces molécules complexes.

Quoique les oxides à radicaux composés, possédant les caractères des acides, fussent admis sans hésitation par les chimistes, et qu'on pût prévoir *à priori* l'existence d'oxides doués de propriétés contraires, il se passa bien du temps avant qu'on introduisît dans la science de pareils oxides basiques. Ce fut enfin la découverte de la nature de l'esprit de bois qui décida en faveur de leur existence. L'oxide d'éthyle et l'oxide de méthyle peuvent en effet être considérés comme les types de ces corps : ils remplacent l'eau dans les acides hydratés, et ne se combinent avec les hydracides qu'autant qu'il y a en même temps séparation d'une certaine quantité d'eau, aux dépens de l'oxigène de l'oxide et de l'hydrogène de l'acide.

L'ammoniaque constitue le type d'une classe particulière de bases organiques, qui, à l'instar de la mélamine et de l'amméline, ne forment pas de sels sans le concours de l'eau.

DES DÉCOMPOSITIONS ET DES MÉTAMORPHOSES ORGANIQUES.

Lorsque les substances organiques se trouvent en contact avec certains autres corps, elles éprouvent dans leurs propriétés certaines altérations qui varient suivant la nature et la quantité des corps réagissants. Or, puisque les propriétés chimiques d'une substance dépendent essentiellement de la forme et de l'arrangement de ses éléments, il est évident que, toutes les fois que l'on vient à détruire l'équilibre d'attraction de ces éléments, ces derniers changeront de forme et se grouperont dans un ordre différent, en formant de nouvelles combinaisons qui restent constantes dans des conditions données.

Si le corps qui décompose une substance organique agit en vertu de son affinité pour deux ou plusieurs éléments de celle-ci, et entre en combinaison avec eux, le phénomène est absolument pareil aux décompositions ordinaires de chimie minérale.

De ce genre de décompositions il faut bien distinguer celles qu'on appelle *métamorphoses organiques*, par lesquelles les atomes d'une molécule organique se groupent dans un autre ordre, en donnant naissance à deux ou à plusieurs nouvelles combinaisons, sans qu'aucun élément s'en sépare. Ces métamorphoses sont l'effet de certaines causes physiques ou affinités chimiques, et diffèrent particulièrement des décompositions

ordinaires, en ce que le corps qui les provoque n'entre pas en combinaison avec les nouveaux produits. A cette espèce de phénomènes appartiennent surtout les transformations que les substances organiques éprouvent par l'action de la chaleur, des acides, des alcalis ou de certaines matières qui se trouvent elles-mêmes dans un état de décomposition. Les altérations qui sont connues sous le nom de *fermentation*, de *putréfaction* et d'*érémacausie*, font partie de cette classe de décompositions.

Ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a reconnu qu'un corps, au moment de se combiner ou de se décomposer, exerce souvent une certaine influence sur d'autres substances qui se trouvent en contact avec lui. Ainsi, par exemple, le platine, à lui seul, ne décompose pas l'acide nitrique; même à l'état d'extrême division, où ses particules ne réfléchissent plus la lumière, à l'état de noir de platine, il n'est pas oxidé lorsqu'on le fait bouillir avec cet acide. Les alliages de platine et d'argent, au contraire, se dissolvent avec facilité dans l'acide nitrique. L'oxidation que, dans ce cas, l'argent éprouve de la part de ce dernier, se reporte sur le platine, qui décompose alors l'acide nitrique.

Le cuivre métallique, chauffé avec l'acide sulfurique étendu, ne décompose pas l'eau, tandis qu'un alliage de cuivre, de zinc et de nickel se dissout aisément en dégageant de l'hydrogène. L'étain décompose avec facilité l'acide nitrique, mais il produit à peine cet effet sur l'eau; lorsqu'on dissout l'étain métallique dans l'acide nitrique étendu, on voit se décomposer non seulement l'acide, mais aussi l'eau, de sorte qu'outre l'oxide d'étain, il se produit de l'ammoniaque.

Parmi les décompositions que nous venons de citer, il n'y a que la dernière qui puisse s'interpréter d'après les lois des affinités chimiques; les autres sont même en contradiction avec les principes de l'électro-chimie, car le platine ou le cuivre se trouvant allié à un métal plus positif, à l'argent ou au zinc, devrait s'oxider moins facilement ou pas du tout, et l'expérience prouve contrairement à ce principe que l'effet des électricités contraires est tout à fait anéanti par l'effet de l'action chimique.

Ces phénomènes se manifestent d'une manière encore moins douteuse, dans les cas où les matières en réaction ne sont maintenues en combinaison que par des forces très faibles.

On sait, en effet, qu'il existe des combinaisons qui sont tellement peu stables, que le moindre changement de température ou d'état électrique, le moindre frottement ou même le contact d'un corps tout à fait indifférent, suffit pour ébranler l'équilibre de leurs parties constituantes, au point qu'elles se dissocient et produisent de nouveaux composés, sans toutefois y faire participer le corps réagissant. Ces substances, d'une altération si facile, forment pour ainsi dire le dernier échelon de la combinaison chimique; leur existence est menacée par des causes qui sont sans influence sur d'autres composés d'une affinité plus énergique. C'est ainsi que par le moindre élèvement de température, l'oxide de chlore se dé-

compose dans ses éléments, en dégageant beaucoup de lumière et de chaleur. Le chlorure d'azote fait explosion lorsqu'on le met en contact avec une foule de corps qui, à la température ordinaire, ne se combinent ni avec le chlore ni avec l'azote; de même l'iodure d'azote et l'ammoniure d'argent détonent au contact d'un corps solide quelconque.

Personne n'a jamais eu l'idée d'attribuer à une force autre que l'affinité chimique, les phénomènes de détonation qui sont produits par le simple attouchement de ces corps avec une barbe de plume par exemple. On s'est accoutumé à considérer ces corps comme étant doués d'affinités très faibles, et leurs éléments comme étant dans un état de tension tel que par la moindre influence étrangère leur affinité se trouve mise hors de jeu. Ces corps n'existent réellement qu'en vertu de l'inertie de leurs éléments : le plus léger mouvement, le moindre frottement, le moindre choc suffit pour détruire l'équilibre de leurs parties constituantes, et faire disparaître la forme qu'elles avaient affectée d'abord.

L'eau oxigénée est encore un corps de cette espèce : elle est non seulement décomposée par toutes les matières qui s'emparent de son oxigène, mais aussi, et même instantanément, par certains corps, tels que le platine et l'argent métallique, qui ne donnent lieu à aucune combinaison lorsqu'ils se trouvent en contact avec elle. Dans ce dernier cas, la décomposition de l'eau oxigénée est due au même effet que celle de l'iodure d'azote et de l'ammoniure d'argent, et il est assez singulier que, pour l'eau oxigénée, on ait attribué la séparation subite de ses éléments à une cause différente des causes ordinaires, à laquelle on a donné le nom de *force catalytique*. Mais en créant cette nouvelle force, on n'a pas songé que le platine et l'argent exercent simplement une influence accélératrice, car, même sans le contact de ces métaux, l'eau oxigénée se décompose à la longue d'elle-même. La décomposition subite de l'eau oxigénée ne diffère de celle de l'oxide de chlore gazeux ou de l'iodure d'azote solide qu'en ce qu'elle s'opère au sein d'un liquide.

La circonstance qui nous frappe le plus dans la décomposition de l'eau oxigénée, et qui est tout à fait en dehors des phénomènes ordinaires, c'est la réduction simultanée de certains oxides, qui se trouvent en contact avec elle, au moment où elle cède la moitié de son oxigène. Tel est le cas par exemple pour l'oxide d'argent, le peroxide de plomb et d'autres oxides encore, dans lesquels la totalité ou une partie de l'oxigène n'est retenue qu'avec une force très faible. Tandis que d'autres oxides, dans lesquels les parties constituantes sont maintenues en combinaison avec beaucoup d'énergie, décomposent l'eau oxigénée sans éprouver eux-mêmes d'altération, l'oxide d'argent, au moment où l'eau oxigénée cède la moitié de l'oxigène, perd lui-même tout son oxigène, et se trouve réduit à l'état métallique; dans les mêmes circonstances la moitié de l'oxigène du peroxide de plomb se sépare et se dégage à l'état de gaz.

Bien plus, on peut décomposer, par le même moyen, le peroxide

de manganèse en protoxide et oxigène libre, lorsqu'on fait intervenir simultanément une affinité chimique qui agisse sur le protoxide, en le mettant par exemple en présence d'un acide qui puisse former avec lui un sel soluble. Ainsi, en ajoutant à l'eau oxigénée de l'acide hydrochlorique et du peroxide de manganèse bien pulvérisé, on obtient bien plus d'oxigène que l'eau oxigénée à elle seule n'en pourrait fournir, et dans le résidu liquide on trouve un sel de protoxide de manganèse, provenant de la décomposition du peroxide de manganèse, dont la moitié de l'oxigène s'est dégagée à l'état de gaz.

Le *carbonate d'argent* produit un phénomène entièrement analogue, lorsqu'on le met en contact avec certains acides organiques. C'est ainsi que l'acide pyroracémique se combine aisément avec l'oxide d'argent pur, en formant un sel blanc, peu soluble dans l'eau; si on le traite au contraire par du carbonate d'argent, une partie de l'oxigène de l'oxide d'argent se dégage en même temps que l'acide carbonique du sel, et il reste de l'argent métallique à l'état de poudre noire (Berzelius).

Les phénomènes de décomposition, que nous venons d'analyser, ne sauraient s'expliquer autrement qu'en admettant qu'ils sont l'effet du contact d'un corps qui se trouve lui-même dans un état de décomposition ou de combinaison.

Il est évident que le mouvement dans lequel se trouvent les molécules de l'un des corps en réaction, doit être d'une certaine influence sur l'équilibre des molécules du corps qui se trouve en contact avec lui : aussi, lorsque celles-ci sont susceptibles d'éprouver la même altération, la subissent-elles en effet; mais si, à elles seules, elles ne possèdent pas cette faculté, elles cessent de s'altérer davantage, du moment que les molécules du premier corps se trouvent en repos, c'est-à-dire que leur métamorphose est arrivée à son terme.

L'un des corps en décomposition exerce sur l'autre à peu près la même influence qu'un corps enflammé mis en contact avec un autre corps combustible, avec la différence néanmoins que, dans ce dernier cas, la cause qui produit l'effet, et qui oblige le corps combustible à persister dans son nouvel état, n'est pas la même que celle qui agit dans les décompositions dont il est question. Dans le corps en combustion l'effet est dû à la température élevée, qui pour chaque unité de temps se renouvelle pour ainsi dire; dans les métamorphoses organiques, il est produit par un corps qui se trouve en action chimique, et il ne se manifeste qu'aussi longtemps que dure cette action.

De nombreuses expériences nous prouvent combien la mise en mouvement des molécules d'un corps exerce déjà à elle seule d'influence sur l'activité des forces chimiques. Ainsi, dans une foule de solutions salines saturées à chaud et refroidies, la force de cohésion n'agit pas immédiatement, mais dès qu'on jette dans le liquide un grain de sable ou qu'on l'agite légèrement, à l'instant même le tout se prend en masse solide, en dégageant beaucoup de chaleur. Le même phénomène s'observe dans

l'eau : on peut la refroidir à quelques degrés au-dessous de zéro, sans qu'elle gèle, mais elle se solidifie aussitôt que ses particules sont mises en mouvement.

Pour que les molécules d'une substance s'attirent dans une certaine direction, et se groupent d'une certaine manière, il faut avant tout que leur inertie soit vaincue.

D'autres exemples viennent encore à l'appui de ce que nous avons avancé. Une dissolution étendue d'un sel de potasse, mélangée avec de l'acide tartrique et abandonnée au repos, ne donne pas immédiatement de précipité; mais dès qu'on l'agite, le liquide se trouble instantanément et dépose des cristaux de crème de tartre. Une dissolution d'un sel magnésien, qui n'est pas troublée par le phosphate d'ammoniaque, dépose aussitôt le double sel sur les parois du vase, à l'endroit que l'on frotte avec une baguette de verre.

Dans les décompositions que nous venons de citer, le mouvement occasionne un nouveau groupement dans les molécules, c'est-à-dire la formation d'une nouvelle combinaison. Or, pour se grouper ainsi d'une manière déterminée, il faut que les molécules jouissent déjà de cette faculté, car sans cela le mouvement, à lui seul, n'exercerait aucune influence sur elles.

La persévérance des molécules d'un corps dans l'état où elles se trouvent, est cause que beaucoup de matières nous apparaissent sous une autre forme et avec d'autres propriétés que celles qui résultent de leurs attractions naturelles. Ainsi le sucre et le verre, fondus et brusquement refroidis, sont transparents, d'une cassure conchoïde, élastiques et flexibles jusqu'à un certain degré; lorsqu'on conserve le sucre dans cet état, il devient bientôt opaque et acquiert des plans de clivage très réguliers, les mêmes que présente le sucre cristallisé. Le verre maintenu pendant quelque temps à une température élevée, de manière à être pâteux, devient, par le refroidissement blanc, opaque et tellement dur qu'il fait feu au briquet. Evidemment les molécules du sucre et du verre, dans ces divers états, étaient différemment groupées; à l'état où elles se présentent ordinairement, leur attraction réciproque n'agit pas dans le sens où la force de cohésion est le plus active. Le soufre occasionne des phénomènes analogues; fondu et refroidi brusquement dans l'eau, il reste mou, transparent, élastique, et peut être tiré en fils très longs, et ce n'est qu'au bout de quelques heures qu'il redevient dur et cristallin. Ce qu'il y a de plus remarquable dans ces phénomènes, c'est que le sucre et le soufre amorphe reprennent l'état cristallin sans le concours d'aucune cause extérieure : ceci prouve donc que leurs molécules se sont autrement arrangées, et que, même à l'état solide, elles possèdent une certaine mobilité.

L'exemple le plus frappant de ces phénomènes de groupement nous est fourni par l'arragonite et le spath calcaire, deux corps qui, sous le rapport de leur composition chimique, sont tout à fait identiques, mais

qui diffèrent beaucoup entre eux par leur forme cristalline et leur dureté, ce qui prouve que les molécules n'y sont pas groupées de la même manière. Lorsqu'on chauffe l'arragonite, on surmonte l'inertie de ses molécules, on leur imprime un certain mouvement, et à l'instant même les cristaux éclatent avec beaucoup de force et donnent naissance à une masse de cristaux de spath calcaire.

Il est impossible de se tromper à l'égard de la cause de ces transformations : il faut évidemment la chercher dans la destruction de l'état de repos, par suite de laquelle les molécules, mises en mouvement, obéissent à leurs attractions naturelles ou à des attractions nouvelles. Puisque, comme cela résulte des observations précédentes, le mouvement mécanique suffit déjà pour amener dans beaucoup de corps un changement de forme et d'état, à plus forte raison un corps qui se trouve dans un état de décomposition ou de combinaison devra-t-il pouvoir communiquer à d'autres corps le même mouvement ou la même activité.

Cette influence a été suffisamment démontrée, pour les corps inorganiques, par les faits que nous venons d'énumérer ; mais, en chimie organique, elle se manifeste bien plus fréquemment, et c'est à elle qu'il faut attribuer une certaine classe de phénomènes, qui sont des plus admirables de la nature.

Sous les noms de *fermentation*, de *putréfaction* et d'*érémacausie*, on désigne en général les altérations que les matières organiques éprouvent dans leur forme et leurs propriétés, lorsque, une fois en dehors des forces vitales, elles sont abandonnées à elles-mêmes sous l'influence de l'eau et d'une certaine température. La fermentation et la putréfaction appartiennent au nombre des décompositions que nous avons désignées par métamorphoses. En effet, les éléments des corps qui se putréfient ou fermentent, se groupent dans d'autres directions pour former ainsi de nouveaux composés, et à cet arrangement prennent part les éléments de l'eau.

L'érémacausie (la pourriture sèche) diffère de la fermentation et de la putréfaction proprement dite en ce qu'elle n'a pas lieu sans le concours de l'air qui y agit en vertu de son oxigène. C'est une espèce de combustion lente qui, dans toutes les circonstances, dégage de la chaleur et quelquefois de la lumière. Dans l'acte de la fermentation et de la putréfaction, il se dégage le plus souvent des produits gazeux, tantôt inodores, tantôt exhalant une odeur fort désagréable.

On est à peu près convenu de donner le nom de fermentation aux métamorphoses où se dégagent des gaz inodores, tandis que le mot de putréfaction est employé pour désigner les décompositions spontanées dans lesquelles il se produit des gaz fétides. Cependant il est clair qu'on ne doit pas attacher trop d'importance à l'odeur comme caractère distinctif de ces diverses espèces de décompositions, car, à proprement parler, la putréfaction et la fermentation sont absolument le même mode de décomposition ; la pre-

mière expression s'applique particulièrement aux corps azotés, et l'autre aux corps exempts d'azote.

On a également coutume de séparer de la fermentation et de la putréfaction certaines métamorphoses dans lesquelles aucun gaz n'est dégagé. Mais comme l'état des nouveaux produits est toujours accidentel, il n'y a aucune raison d'attribuer, comme on l'a fait, ces décompositions à une cause particulière.

DE LA FERMENTATION ET DE LA PUTRÉFACTION.

Dans certaines matières, et notamment dans celles qui renferment de l'azote ou des principes azotés, la fermentation et la putréfaction semblent être spontanées; et, ce qu'il y a de particulier, c'est que de très petites quantités de matières qui ont subi cette altération sont capables de reproduire les mêmes phénomènes dans des quantités indéterminées des mêmes matières non altérées. Ainsi, une faible quantité de verjus en fermentation, ajoutée à du verjus non altéré, porte le tout en fermentation. La plus petite quantité de lait aigri, de pâte de farine ou de jus de betteraves aigri, de chair ou de sang putréfié, occasionne les mêmes altérations dans du lait, du jus de betteraves, de la pâte de farine, de la chair, du sang non altérés.

Ces phénomènes sortent, comme il est aisé de le voir, de la classe des décompositions ordinaires, qui résultent des affinités chimiques: ce sont des effets de contact produits, par des corps qui se trouvent en action chimique, sur d'autres corps susceptibles d'éprouver la même altération. Pour s'en former une idée nette, on n'a qu'à considérer d'abord des phénomènes analogues, mais plus simples, et si l'on a bien saisi la complexité des molécules organiques et leurs réactions avec d'autres matières, on est directement conduit à la découverte de la cause de toutes ces métamorphoses.

On sait par expérience que la force qui maintient en combinaison les parties constituantes d'une molécule complexe, diminue dans le même rapport que le nombre des atomes de cette molécule augmente. Ainsi, le protoxide de manganèse, en se combinant avec 1/2, 1, 2, 2 1/2 équivalents d'oxigène, peut se transformer successivement en deutoxide, peroxide, acide manganique et acide permanganique; mais chaque atome d'oxigène qui se trouve alors uni au métal en sus de l'atome déjà renfermé dans le peroxide, y est retenu avec bien moins de force. En effet, le peroxide perd à la chaleur rouge une certaine quantité de son oxigène, et l'acide manganique se désoxide lorsqu'on le sépare des bases avec lesquelles il est combiné.

Les combinaisons minérales qui présentent le plus de simplicité dans leur constitution sont donc en général les plus stables, et résistent le mieux aux divers agents; à mesure qu'elles deviennent plus complexes, elles s'altèrent plus facilement, et ceci provient, sans aucun doute, de ce que,

par suite du plus grand nombre d'atomes qui entrent en combinaison, les directions dans lesquelles ils peuvent s'attirer se multiplient en même temps.

Quelle que soit l'idée que l'on se fasse de la nature de la matière, il est évident que les proportions chimiques impliquent nécessairement l'existence de certaines molécules ou groupes définis; nous ne possédons, il est vrai, aucune notion sur la manière dont ces groupes peuvent se scinder ou se partager. Ces groupes, ces molécules, que l'on désigne en chimie sous le nom d'*équivalents* ou d'*atomes,* ne sont pas infiniment petites, car elles sont *pesantes;* en se combinant, c'est-à-dire en se groupant suivant leurs attractions particulières, elles donnent lieu à une foule de molécules ou d'atomes complexes, dont les propriétés varient suivant la forme et même la direction que les atomes simples ont prises en se groupant ainsi.

Si l'on compare la composition des combinaisons minérales avec celle des corps du règne organique, on est vraiment surpris de voir des composés, dont la molécule renferme souvent quatre-vingt-dix et même plus de cent atomes ou équivalents. Ainsi, la molécule de l'acide acétique contient 12, celle de l'acide quinique 33, celle du sucre 36, celle de l'amygdaline 90, et celle de l'acide stéarique 138 équivalents. Les principes d'origine animale sont encore bien plus complexes que les corps que nous venons de citer.

Les combinaisons minérales diffèrent des substances organiques non seulement par la simplicité de leur constitution, mais encore par leurs réactions. En effet, tandis que la molécule de sulfate de potasse ne subit pas la moindre altération par l'effet d'un grand nombre de matières avec lesquelles on la met en contact, et que, pour qu'elle se décompose, l'intervention d'autres causes, telles que la cohésion ou l'élasticité des produits, est nécessaire, rien de semblable ne se présente pour les molécules organiques. On peut aisément s'en rendre compte. Dans la formule brute du sulfate de potasse $S\ K\ O_4$, nous voyons qu'il n'y a qu'un seul équivalent de soufre et un seul équivalent de potassium, tandis que l'oxigène s'y trouvant en plus grande quantité peut seul être diversement partagé dans la combinaison; or, en décomposant le sulfate de potasse, nous pouvons tout au plus enlever une partie ou la totalité de l'oxigène, ou bien remplacer une des parties constituantes du sel. Les composés organiques présentent de tout autres réactions; ainsi le sucre, où un bien plus grand nombre d'atomes se trouvent réunis, et des atomes qui, comme on sait, peuvent se combiner dans une foule de proportions bien variées, le sucre, dis-je, peut être représenté comme un hydrate de carbone, ou comme un hydrate de ligneux, d'amidon, de lactine, ou comme une combinaison d'éther et d'alcool, ou enfin comme une combinaison d'acide formique et de sacchulmine; en un mot, en y ajoutant les éléments de l'eau, ou en remplaçant un certain nombre d'éléments du sucre par d'autres éléments, nous pouvons en déduire presque toutes les formules

des substances organiques non azotées : la composition du sucre nous fournit à cet effet tous les éléments nécessaires, et c'est certainement dans l'attraction réciproque de ces éléments, dans l'affinité de tous pour tous, qu'il faut chercher *la cause* de leurs métamorphoses si variées. Le sucre, en vérité, éprouve, de la part des matières qui exercent quelque influence sur lui, des altérations qui ne sont pas circonscrites par des limites étroites, comme c'est le cas pour les composés inorganiques ; on peut même dire qu'elles n'ont aucune limite.

Les éléments du sucre obéissent à toute espèce d'attraction, et pour chacune d'elles d'une manière particulière. Ainsi, tandis que les acides, lorsqu'ils sont mis en contact avec une substance minérale, agissent en vertu de leur affinité pour l'une de ses parties constituantes, et conservent toujours leur caractère chimique, quelle que soit la forme sous laquelle on les emploie, ces acides n'altèrent pas le sucre en formant aux dépens de ses éléments une base, mais ils détruisent l'équilibre d'attraction de ceux-ci. L'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique, si différents l'un de l'autre par leur manière d'agir et leur composition, se comportent avec le sucre de la même manière, suivant qu'ils sont concentrés ou étendus, et que l'on opère à une douce chaleur ou à la température de l'ébullition. L'acide sulfurique, d'une concentration moyenne, donne avec le sucre de l'acide formique et de l'acide acétique, et une matière noire et charbonneuse ; le même acide, en présence d'une plus grande quantité d'eau, le décompose en deux substances brunes qui, l'une et l'autre, renferment du carbone et les éléments de l'eau. Par l'action des alcalis sur le sucre, on obtient une série de produits fort disparates, et par celle des matières oxidantes, telles que l'acide nitrique, on en retire de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acide saccharique et beaucoup d'autres produits qui n'ont pas encore été examinés.

Si l'on essaie maintenant de se faire une idée de la force qui retient en combinaison les éléments du sucre, et que l'on cherche à évaluer le degré de leur attraction d'après la résistance qu'ils opposent à l'action d'un autre corps, on est conduit à en tirer la conséquence que la molécule du sucre n'est maintenue dans son intégrité qu'en vertu de l'inertie de ses éléments, c'est-à-dire de la tendance de ceux-ci à persévérer dans l'état et dans la direction où ils se trouvent, et non pas en vertu de l'attraction réciproque de ses éléments ou de la résistance qu'ils opposent aux agents chimiques, comme le fait le sulfate de potasse.

Ce sont précisément les combinaisons organiques d'une constitution bien complexe, analogue à celle du sucre, qui, seules, sont capables d'éprouver les altérations que l'on désigne sous le nom de fermentation et de putréfaction.

Si l'on se rappelle ce que nous avons dit plus haut à l'égard de certains métaux qui, à eux seuls, ne décomposent pas l'eau, et qui acquièrent cette propriété par leur contact avec un autre corps, et à l'égard du peroxide

et du persulfure d'hydrogène qui, en se décomposant, entraînent, sans le concours d'aucune affinité chimique, la décomposition d'autres corps, dans lesquels les éléments sont maintenus en combinaison avec bien plus de force; si l'on réfléchit bien à tous ces faits, on se convaincra aisément que la fermentation et la putréfaction sont des phénomènes de la même catégorie, devant être attribués à la même cause. Or, cette cause est tout corps qui se trouve en décomposition, c'est-à-dire tout corps dont les éléments sont dans un état d'équilibre détruit, dans un état de mouvement, par suite duquel ils se groupent dans de nouvelles directions, suivant leurs attractions spéciales.

Les preuves en faveur de l'existence de cette cause sont faciles à développer : elles se déduisent des réactions des corps qui provoquent la fermentation et la putréfaction, et découlent d'elles-mêmes de la régularité avec laquelle les éléments des corps en métamorphose se partagent, régularité qui a sa source exclusivement dans les affinités différentes que ces éléments ont l'un pour l'autre à l'état libre ; et ce qui montre clairement combien ces transformations sont régulières et constantes sous le rapport des lois qu'elles suivent, c'est qu'on peut les ramener toutes à une seule et même métamorphose : pour les corps non azotés, elles se réduisent toutes à la réaction du charbon végétal avec l'eau ; et pour les corps azotés, à celle du cyanogène, le plus simple de tous les corps azotés, avec le même liquide. Nous allons maintenant examiner en détail ces deux réactions fondamentales.

Métamorphoses des corps non azotés; réaction du charbon et de l'eau.

Lorsqu'on met du charbon en contact avec des vapeurs d'eau, ainsi à la fois avec de l'oxigène et de l'hydrogène, tous deux réduits au même état et à la même forme, à une température à laquelle le charbon peut se combiner avec l'un de ces éléments, on observe que dans toutes les circonstances il se produit une combinaison oxigénée de carbone, soit de l'oxide de carbone, soit de l'acide carbonique, tandis que, suivant l'intensité de la chaleur, il se dégage de l'hydrogène pur ou un carbure d'hydrogène ; dans le dernier cas, le carbone se partage entre les éléments de l'eau, c'est-à-dire entre l'oxigène et l'hydrogène. Un tel partage, seulement plus parfait encore, s'opère dans toutes les métamorphoses, quelle que soit la cause qui les provoque.

Sous l'influence de la chaleur, l'acide acétique et l'acide méconique éprouvent une véritable métamorphose ; leur molécule se scinde en de nouvelles combinaisons, sans qu'aucun élément s'en sépare. L'acide acétique donne lieu à de l'acide carbonique et à de l'acétone, et l'acide méconique produit de l'acide carbonique et de l'acide coménique. A une température plus élevée, l'acide coménique se métamorphose lui-même et fournit de l'acide carbonique et de l'acide pyroméconique. Le carbone

de ces deux substances s'est donc partagé entre l'oxigène et l'hydrogène; d'un côté, il s'est formé de l'acide carbonique, et de l'autre un oxide d'un hydrogène carboné, qui renferme tout l'hydrogène des substances.

Lorsque les vapeurs alcooliques se métamorphosent sous l'influence d'une chaleur rouge faible, leur carbone se partage à peu près de la même manière : on obtient, d'un côté, un oxide d'un hydrogène carboné, qui contient tout l'oxigène de l'alcool; et de l'autre côté, des carbures d'hydrogène gazeux.

Dans ces métamorphoses, provoquées par l'action de la chaleur, aucune affinité chimique n'intervient, les attractions élémentaires des corps sont seules en activité; il en résulte que les éléments se groupent, suivant le degré de leurs affinités spéciales, dans un ordre particulier, en donnant naissance à des combinaisons qui sont stables et inaltérables dans les conditions qui ont présidé à leur formation, et qui se décomposent de nouveau dès que ces conditions viennent à changer.

Si l'on compare entre eux les produits de la métamorphose de deux substances qui ont une composition semblable, mais des propriétés différentes, on trouve que le mode de groupement des atomes y est absolument le même, quand même des causes différentes ont donné lieu à leur formation. Ainsi, lorsque le bois se métamorphose, c'est-à-dire pourrit au fond des marais, son carbone se partage entre l'hydrogène et l'oxigène de sa propre substance et de l'eau, et outre l'acide carbonique, il se dégage alors un hydrogène carboné, dont la composition correspond à celle de l'acide carbonique. Lorsque le sucre se métamorphose, c'est-à-dire fermente, il produit de l'acide carbonique qui contient les 2/3 de l'oxigène du sucre, et de l'alcool qui en renferme tout l'hydrogène. Par la métamorphose de l'acide acétique sous l'influence de la chaleur rouge, il se forme, outre l'acide carbonique qui renferme les 2/3 de l'oxigène de l'acide acétique, de l'acétone dans lequel on retrouve tout l'hydrogène de l'acide acétique.

On conçoit que si, par une action quelconque, on détruit l'équilibre des attractions élémentaires d'une substance, ses éléments, étant alors abandonnés à leurs attractions spéciales, se partageront ou se grouperont toujours d'après les mêmes principes; toutefois la nature des produits dépendra du nombre des atomes élémentaires mis en activité, et les produits pourront varier à l'infini, suivant la composition de la substance.

Cependant on obtient comme produits constants de ces métamorphoses, d'un côté, des oxides de carbone, et de l'autre, des oxides d'hydrogène carboné, ou simplement des carbures d'hydrogène.

Métamorphoses des corps azotés; transformations du cyanogène sous l'influence de l'eau.

Si l'on examine de plus près la nature des substances qui possèdent à un haut degré la propriété de se métamorphoser, c'est-à-dire de fermenter

ou de se putréfier, on remarque que ce sont de préférence celles dont l'azote forme une des parties constituantes. La plupart de ces substances se transforment d'elles-mêmes, du moment qu'elles sortent de la sphère d'attraction dans laquelle seule elles peuvent exister. Il est vrai qu'il y a aussi des corps non azotés qui ne sont stables qu'autant qu'ils sont combinés avec d'autres substances, et qui ne peuvent être isolés, précisément parce qu'en cet état leurs éléments ne seraient plus sous l'influence de la force qui les maintient en combinaison, c'est-à-dire qui les maintient groupés d'après leurs attractions spéciales. Tels sont les acides permanganique, manganique et hyposulfureux; toutefois, ce caractère ne se présente que fort rarement dans les corps non azotés.

Quant aux corps azotés, on peut dire que c'est dans la nature même de l'azote que repose la cause de la facilité avec laquelle ils se décomposent. L'azote est en effet l'élément le plus indifférent de tous ceux que nous connaissons; il n'a d'affinité énergique pour aucun des corps simples, et cette indifférence, il l'apporte dans toutes les combinaisons qu'il peut former. Il est donc assez naturel qu'on puisse le séparer facilement des corps avec lesquels il est combiné. Seulement, lorsque la quantité d'azote atteint un certain maximum, comme, par exemple, dans la mélamine, l'amméline, etc., ou qu'elle est extrêmement petite par rapport à celle des autres éléments pris ensemble, comme dans les alcaloïdes végétaux, les combinaisons qui le renferment commencent à acquérir une certaine stabilité.

Dans les substances explosives, telles que l'argent et le mercure fulminant, l'iodure et le chlorure d'azote, ce caractère d'altérabilité ressort de la manière la plus complète.

Toutes les autres combinaisons azotées se décomposent avec la même facilité lorsqu'on fait intervenir les éléments de l'eau; la plupart d'entre elles ne sont pas susceptibles de se métamorphoser lorsque cette condition n'est pas remplie, et même les matières azotées les plus sujettes à s'altérer, telles que certains produits de l'économie animale ou végétale, ne se putréfient pas du tout lorsqu'elles sont parfaitement sèches.

Tous les faits que nous possédons sur les métamorphoses des corps azotés tendent à prouver que l'eau y sert non seulement de milieu pour favoriser le mouvement des molécules, mais en outre qu'elle agit en vertu de l'affinité de ses éléments pour les éléments de la substance organique.

En effet, toutes les fois que l'on présente les éléments de l'eau aux substances organiques dans des circonstances quelconques qui en amènent la décomposition, on trouve, et ceci est une règle qui ne souffre aucune exception, que l'azote de ces substances se sépare constamment, si la décomposition est complète, à l'état d'ammoniaque. Sous l'influence des alcalis, toutes les matières azotées dégagent, sous forme d'ammoniaque, tout l'azote qu'elles contiennent; l'action des acides et de la chaleur est la même que celle des alcalis, et ce n'est que lorsqu'il y a trop peu d'eau ou d'hydrogène en présence qu'il se produit du cyanogène et d'autres combinaisons azotées. De là, on peut conclure que l'ammoniaque est la

combinaison azotée la plus intime, et que l'hydrogène et l'azote ont l'un pour l'autre un degré d'affinité qui surpasse l'affinité de l'azote pour tous les autres éléments.

Nous avons vu que dans les matières exemptes d'azote, une des causes essentielles de la métamorphose, c'est la grande affinité du carbone pour l'oxigène, affinité qui a pour conséquence la formation de produits extrêmement simples et inaltérables. Or, puisque dans les matières azotées le carbone ne manque jamais, il est évident que l'affinité de celui-ci pour l'oxigène venant à s'ajouter à celle de l'azote pour l'hydrogène, deux causes d'altération agissant donc à la fois, ces matières devront se métamorphoser bien plus facilement encore que les substances qui ne contiennent pas d'azote. Dans les matières azotées, deux éléments s'emparent des éléments de l'eau; deux affinités opposées s'y trouvent en activité et se renforcent réciproquement.

Or, on sait que par l'action de deux affinités réunies, on parvient à vaincre les attractions les plus énergiques. Ainsi, on peut décomposer l'alumine en faisant agir simultanément du carbone sur son oxigène, et du chlore sur son aluminium, décomposition qui ne réussirait pas si l'on traitait l'alumine par chacun de ces corps séparément. Les combinaisons azotées, par suite de la tension de leurs éléments, renferment donc en elles-mêmes une cause perturbatrice qui produit ses effets aussitôt que ces combinaisons rencontrent les éléments de l'eau.

La manière dont se comporte l'hydrate d'acide cyanique, une des combinaisons azotées les plus simples, nous donne une idée bien nette du mode de groupement des éléments dans les substances azotées qui se métamorphosent. En effet, cet acide renferme du carbone, de l'azote et de l'oxigène dans des proportions telles que par la combinaison d'une certaine quantité d'eau, les éléments de celle-ci suffisent exactement pour former avec le carbone et l'oxigène de l'acide carbonique, et avec l'azote de l'ammoniaque. Dans ce corps se trouvent donc réunies les conditions les plus favorables pour lui faire éprouver une métamorphose complète: celle-ci s'effectue avec effervescence aussitôt que l'on met l'acide cyanique en contact avec de l'eau. Cette décomposition peut être considérée comme le type des métamorphoses de tous les corps azotés; c'est la putréfaction dans sa forme la plus simple et la plus parfaite, car les nouveaux produits, l'acide carbonique et l'ammoniaque ne sont pas susceptibles de se métamorphoser davantage.

Cependant la putréfaction prend une forme bien plus compliquée lorsque les premiers produits auxquels elle donne lieu sont sujets à une altération progressive. Elle présente alors plusieurs phases de développement dont il est difficile de préciser le commencement et la fin. Les métamorphoses du cyanogène, le plus simple de tous les corps azotés connus, nous en donnent l'exemple le plus frappant; c'est le seul corps azoté sur la putréfaction duquel nous ayons quelques notions précises. Voici ce que l'on sait à ce sujet.

Transformations du cyanogène. — Une dissolution de cyanogène dans l'eau se trouble après quelque temps et dépose une *matière noire* ou brun noir, qui est la combinaison ammoniacale d'un corps formé par la réunion des éléments du cyanogène avec ceux de l'eau. Cette matière est insoluble dans l'eau et se trouve par là à l'abri de toute altération ultérieure. Une autre métamorphose a lieu lorsque les éléments du cyanogène se partagent entre ceux de l'eau, de sorte qu'il se forme de l'*acide cyanique* et de l'acide *hydrocyanique.*

Le cyanogène peut éprouver encore une troisième métamorphose, de manière que sa molécule se scinde tout à fait et que ses éléments se partagent alors entre les éléments de l'eau; on obtient dans ce cas, d'un côté, comme combinaison oxigénée, de l'*acide oxalique,* et de l'autre, comme combinaison hydrogénée, de l'*ammoniaque.*

L'acide cyanique, dont nous venons de mentionner la formation, ne peut pas exister en présence de l'eau; il se décompose, au moment de devenir libre, en *acide carbonique* et ammoniaque; cependant l'acide cyanique, qui se produit vers la fin de l'opération, se soustrait à cette métamorphose en s'unissant à l'ammoniaque mise en liberté et en produisant de l'*urée.*

L'acide cyanhydrique se décompose également en une *matière brune,* qui contient du cyanogène et de l'hydrogène en grande quantité; outre cette matière, il se produit de l'acide oxalique, de l'urée et de l'acide carbonique. Le radical de l'acide cyanhydrique, en se scindant, donne naissance à de l'*acide formique.* Ainsi le cyanogène, qui à lui seul ne renferme que deux éléments, du carbone et de l'azote, donne naissance successivement à huit produits différents.

Quelques-uns de ces produits se sont formés par suite du partage des éléments du cyanogène entre les éléments de l'eau, d'autres ont pris naissance par l'effet d'une scission de sa molécule. L'urée et l'oxalate d'ammoniaque se sont formés par la combinaison de deux des nouveaux produits, à la formation desquels tous les éléments ont pris part.

Résumé.

Les exemples que nous venons de citer font voir que les décompositions connues sous le nom de fermentation et de putréfaction rentrent dans une classe de phénomènes généraux qui peuvent se réduire à deux chefs. Ou bien ce sont des transformations *d'une seule* molécule complexe en plusieurs nouvelles molécules, transformations qui s'effectuent avec ou sans le concours des éléments de l'eau, et dans les produits desquelles on retrouve exactement le rapport des parties constituantes de la molécule primitive, ou un excès formé par les éléments de l'eau qui ont pris part à la métamorphose. Ou bien, ce sont des transformations de *deux* ou de *plusieurs* molécules complexes qui se combinent réciproquement avec ou sans l'intervention de l'eau; dans cette dernière métamorphose, les produits contiennent donc la somme de toutes les parties constituantes qui ont pris part à la métamorphose.

La première espèce de métamorphose prend particulièrement le nom de *fermentation,* et l'autre celui de *putréfaction*. Dans la suite nous ferons toujours usage de ces dénominations pour distinguer spécialement ces deux décompositions, si différentes dans leurs résultats.

Fermentation du sucre.

La décomposition particulière que le sucre subit sous l'influence de la levure de bière, peut être considérée comme le type des métamorphoses que l'on désigne sous le nom de fermentation.

Lorsque, dans une éprouvette graduée et remplie de mercure, on introduit 1 centimètre cube de levure de bière ordinaire, sous forme de bouillie liquide, et 10 gr. d'eau sucrée, renfermant 1 gr. de sucre pur, on trouve dans le vase, au bout de vingt-quatre heures, le tout ayant été exposé à une température de 20 à 25°, un volume d'acide carbonique, qui à 0° et 0,760^{mm} de pression, correspond à 245—250° centimètres cubes, c'est-à-dire à 0,485—0,495 grammes environ; mais comme les 11 cent. cubes de liquide contiennent un volume égal d'acide carbonique, on a en tout 255 à 259 cent. cubes, ou bien en poids 50,3 à 51,27 pour cent d'acide carbonique.

De plus, Thénard a obtenu de 100 parties de sucre de canne 57,5 parties d'alcool de 39° B., correspondant à 52,62 parties d'alcool absolu.

100 parties de sucre ont donc donné :

	51,27 acide carbonique,
	52,62 alcool.
ensemble	103,89

Ainsi, dans l'alcool et l'acide carbonique on retrouve, aussi exactement que possible, le carbone du sucre. Or, l'analyse du sucre de canne a prouvé d'une manière irrécusable que ce dernier renferme les éléments de 4 atomes d'acide carbonique, de 2 atomes d'éther et de 1 atome d'eau.

En examinant la composition des produits de la fermentation du sucre, on trouve que l'alcool renferme $\frac{2}{3}$, l'acide carbonique $\frac{1}{3}$ du carbone du sucre; mais ces produits renferment, en outre, 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxigène de plus que le sucre; il est donc évident que les éléments d'un atome d'eau ont pris part à la métamorphose.

D'après la quantité de base dont le sucre s'empare pour s'y combiner, et la composition de l'acide saccharique, produit de l'oxidation du sucre par l'acide nitrique, on a tout lieu de croire qu'un atome de sucre renferme 12 équivalents de carbone. Aucun de ces atomes de carbone ne s'y trouve sous forme d'acide carbonique; car on obtient toute la quantité de carbone à l'état d'acide oxalique, lorsqu'on traite le sucre par du permanganate de potasse, et il est impossible d'oxider de l'acide carbonique pour le transformer en acide oxalique. De même, l'hydrogène ne se trouve pas dans le sucre sous forme d'alcool; car en traitant le sucre par

des acides, principalement par de l'acide hydrochlorique concentré, on en retire de l'eau et un charbon brun de la nature du pourri, et l'on sait qu'aucune combinaison alcoolique n'éprouve ce genre de décomposition.

Le sucre ne renferme donc ni de l'acide carbonique tout formé, ni de l'alcool, ni aucun autre des produits nombreux qui naissent sous l'influence de certains agents étrangers. D'après sa manière de se comporter, il faut le considérer comme une molécule complexe, qui peut se dédoubler en acide carbonique et alcool, par suite d'un nouveau groupement de ses propres éléments, avec le concours des éléments de l'eau. L'expérience a prouvé que les éléments du ferment ne prennent aucune part sensible à la formation des produits que donne le sucre par la fermentation.

Le jus des betteraves, des carottes et des oignons contient une grande quantité de sucre, en même temps que certaines matières azotées, telles que de l'albumine végétale, du gluten, etc. Lorsqu'on abandonne ce jus, à la température ordinaire, avec de la levure de bière, il fermente comme de l'eau sucrée et il se dégage de l'acide carbonique avec effervescence, tandis que le liquide retient une quantité d'alcool correspondante à celle du sucre, qui s'y était trouvé. Lorsqu'on l'expose à une température de 35 à 40°, il entre également en fermentation : bientôt un dégagement abondant de gaz se manifeste, accompagné d'une odeur fort désagréable ; si l'on examine le résidu dès que la décomposition est achevée, on n'y trouve plus d'alcool. Le sucre a disparu, de même que toutes les substances azotées qui se trouvaient avec lui dans le jus végétal ; tous ces corps se sont décomposés en même temps ; l'azote des substances azotées se trouve dans le liquide à l'état d'ammoniaque, et outre celle-ci, on y remarque trois autres produits formés par les éléments des sucs végétaux : l'un constitue un acide peu volatil, qui se rencontre dans l'économie animale, c'est l'*acide lactique ;* l'autre est la *mannite*, principe cristallin que renferme la manne ; le troisième enfin est une masse solide, semblable à la gomme arabique, et formant avec l'eau un mucilage épais. Ces trois produits, indépendamment des gaz qui se sont dégagés, pèsent déjà plus que le sucre contenu dans le suc végétal, ils ne sont donc pas formés exclusivement des éléments du sucre. Comme aucun de ces produits ne se trouvait dans le jus avant la métamorphose, il est évident qu'ils ont pris naissance par la décomposition réciproque des éléments du sucre et des substances étrangères ; c'est précisément cet enchaînement de métamorphoses que nous appelons *putréfaction*.

Du ferment. — Si l'on examine attentivement les matières qui provoquent la fermentation et la putréfaction dans d'autres corps, on découvre que ce sont, sans exception, celles qui se trouvent elles-mêmes dans un état d'altération.

Nous allons d'abord nous occuper de la substance curieuse qui se dépose à l'état insoluble dans la bière, le vin et les sucs végétaux en fermentation, et qui porte le nom de *ferment*, en raison de la faculté

particulière qu'elle présente de faire fermenter le sucre et les sucs sucrés. L'expérience prouve que ce ferment n'est autre chose qu'un corps azoté, qui se trouve lui-même dans un état d'altération et de putréfaction.

Le ferment convertit l'oxigène de l'air ambiant en acide carbonique et dégage également de l'acide carbonique de sa propre masse (Colin); sous l'eau il continue à dégager de l'acide carbonique, et, au bout de quelques jours, des gaz fétides (Thénard). Il se transforme enfin en une substance ressemblant à du fromage pourri (Proust), et, arrivé à cet état, il a entièrement perdu ses propriétés actives.

Pour conserver les propriétés actives du ferment, pour l'entretenir en putréfaction, la présence de l'eau est indispensable; lorsqu'on éloigne celle-ci, en exprimant le ferment, l'activité en est affaiblie et disparaît enfin entièrement par la dessiccation. Cette activité est également détruite par la chaleur de l'ébullition, par l'alcool, le sel marin, un excès de sucre, l'oxide de mercure, le sublimé corrosif, l'acide pyroligneux, l'acide sulfureux, le nitrate d'argent, les huiles essentielles, c'est-à-dire par toutes les substances qui entravent la putréfaction.

Le corps insoluble qu'on appelle ferment ne provoque pas la fermentation. Lorsqu'on lessive convenablement de la levure de bière ou de vin avec de l'eau distillée, froide et privée d'air, en ayant soin de laisser toujours une couche d'eau sur la matière, on obtient enfin un résidu qui n'est plus en état de faire fermenter l'eau sucrée.

La partie soluble du ferment ne provoque pas non plus la fermentation. Une décoction aqueuse de ferment, chaude et claire, mise en contact, dans un vase clos, avec de l'eau sucrée, ne la fait pas fermenter du tout. Quel est alors le provocateur de la fermentation, si ce n'est ni la partie soluble ni la partie insoluble du ferment? Cette question a été résolue par Colin de la manière la plus décisive, et, d'après les expériences de ce savant, la fermentation s'établit par suite de l'altération que la partie soluble du ferment éprouve au contact de l'air. Ainsi lorsque cette décoction aqueuse se refroidit à l'air et reste pendant quelque temps en contact avec lui, et qu'on la verse ensuite dans l'eau sucrée, elle y occasionne une fermentation très vive; si, au contraire, on ne l'a pas préalablement exposée à l'air, le mélange ne manifeste aucun indice de fermentation. Or, par l'accès de l'air, il y a absorption d'oxigène, et la décoction contient au bout de quelque temps de l'acide carbonique.

Si l'on chauffe la levure de bière dans un vase clos jusqu'à 60°, elle cesse de dégager des gaz, et perd ainsi la propriété de faire fermenter l'eau sucrée; si on la remet au contact de l'air atmosphérique, elle acquiert de nouveau cette propriété au bout de quelques heures, et en même temps elle dégage de sa propre masse de l'acide carbonique.

La levure provoque donc la fermentation, en vertu d'une altération progressive qu'elle éprouve elle-même dans l'eau et au contact de l'air.

En examinant maintenant quelles sont les altérations que la levure subit elle-même, après s'être trouvée en contact avec une quantité d'eau

sucrée, dont tout le sucre s'est métamorphosé, on remarque qu'à mesure que le sucre s'est transformé en alcool et acide carbonique, une certaine quantité de ferment a disparu. D'après les expériences de Thénard, 20 p. de levure de bière fraîche et 100 de sucre ont laissé, après avoir complétement fermenté, 13,7 parties d'un résidu insoluble. Celui-ci, mis en contact avec une nouvelle quantité de sucre, s'est réduit à 10 parties. Ce dernier résidu était blanc, présentait toutes les propriétés du ligneux et n'exerçait plus aucune action sur une nouvelle quantité de sucre.

Il résulte de ce qui précède, que par la fermentation du sucre deux décompositions distinctes s'accomplissent simultanément, par suite desquelles le sucre et le ferment disparaissent tout à fait. Si le ferment est donc réellement un corps en putréfaction, qui n'excite la fermentation qu'en vertu de sa propre décompostion, il faut que toutes les matières qui se trouvent dans le même état produisent le même effet sur le sucre. Ceci a réellement lieu : la chair musculaire, l'urine, la colle de poisson, l'osmazôme, le blanc d'œuf, le fromage, la gliadine, le gluten, la légumine, le sang, toutes ces matières en putréfaction font fermenter l'eau sucrée; la levure elle-même, privée de ses propriétés actives par des lavages réitérés, reprend cette faculté, lorsqu'on l'abandonne à elle-même pendant quelque temps dans un endroit chaud, où elle puisse entrer en putréfaction.

La levure de bière et en général toutes les matières animales et végétales en putréfaction reportent sur d'autres corps l'état de décomposition, dans lequel elles se trouvent elles-mêmes; elles se comportent donc de la même manière que le peroxide d'hydrogène avec l'oxide d'argent; le mouvement qui, par la perturbation de l'équilibre, s'imprime à leurs propres éléments, se communique également aux éléments des corps qui se trouvent en contact avec elles.

Dans la fermentation du sucre au moyen de la levure, il importe de noter les deux circonstances suivantes : si la quantité de ferment est trop faible par rapport à celle du sucre, sa putréfaction est plus tôt achevée que celle du sucre; il reste alors une certaine quantité de sucre non altéré, parce que la cause de la décomposition n'agit plus, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de contact avec un autre corps en décomposition. Si, au contraire, la quantité de ferment prédomine, la putréfaction du sucre est terminée avant celle du ferment; une portion seulement du ferment disparaît, tandis qu'une autre reste et continue de se décomposer. Introduite dans une nouvelle quantité d'eau sucrée, elle excite de nouveau la fermentation jusqu'à ce qu'elle ait enfin parcouru elle-même toutes les phases de sa propre métamorphose.

Une certaine quantité de ferment est donc nécessaire pour faire fermenter une quantité donnée de sucre; toutefois, elle n'agit pas par sa masse, mais seulement par sa présence pendant tout le temps que le sucre se décompose, jusqu'au moment où le dernier atome se transforme.

Conclusions.— Les faits que nous venons d'exposer démontrent l'existence d'une cause nouvelle qui engendre des décompositions et des combinaisons : cette cause n'est autre chose que le mouvement qu'un corps en décomposition communique à d'autres matières, dans lesquelles les éléments sont maintenus avec une très faible affinité. Les matières qui amènent ces décompositions n'agissent pas en vertu de la nature chimique qui leur est particulière, mais simplement en ce qu'elles sont les mobiles d'une action qui s'étend au-delà de la sphère de leur propre décomposition.

Les considérations qui précèdent permettent de se rendre compte d'une manière satisfaisante d'une foule de phénomènes bien connus. Ainsi, lorsqu'à de l'urine de cheval fraîche on ajoute de l'acide hydrochlorique, on obtient une quantité assez abondante d'acide hippurique; si, au contraire, on laisse l'urine se putréfier, on n'en retire plus de trace, mais à sa place de l'acide benzoïque. On obtient une grande quantité de nitrate d'urée lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à de l'urine humaine fraîche après l'avoir évaporée; l'urine putréfiée, au contraire, ne donne plus d'urée. D'après Robiquet, l'amygdaline, mise en contact avec du ferment et du sucre, dégage au bout de quelques mois une quantité abondante d'acide cyanhydrique. Une solution d'asparagine, telle qu'on l'obtient en traitant à froid la racine de guimauve par de l'eau de chaux, donne par l'évaporation un mucilage épais, dans lequel se dépose une grande quantité de cristaux d'asparagine ; si l'on met la solution en contact avec du ferment, toute l'asparagine disparaît, et, lorsque la fermentation est achevée, la liqueur renferme de l'aspartate d'ammoniaque.

Nous avons dit plus haut que, par suite de l'affinité prédominante de l'azote pour l'hydrogène, et de celle du carbone pour l'oxigène, ainsi que par suite de la tendance opposée de ces éléments à s'emparer de ceux de l'eau, les combinaisons azotées renferment déjà en elles-mêmes les conditions les plus favorables à leur métamorphose; si donc nous trouvons que les corps exempts d'azote ne possèdent pas la propriété de se décomposer d'eux-mêmes au contact de l'eau, c'est qu'ils manquent de cette prédisposition naturelle, qui est propre aux molécules azotées complexes.

Les substances azotées sont par conséquent, de tous les corps, ceux qui de préférence provoquent la fermentation et la putréfaction des substances organiques.

Considérée comme un enchaînement de métamorphoses de plusieurs substances, la putréfaction appartient, par ses résultats, aux plus fortes actions désoxidantes, par lesquelles on peut vaincre les affinités les plus énergiques. Les exemples suivants font bien ressortir ce point.

Lorsqu'on abandonne dans un vase clos une solution aqueuse de sulfate de chaux avec une décoction de sciure de bois ou de toute autre matière putrescible, on n'y trouve plus, au bout d'un certain temps, d'acide sulfurique, mais, à sa place, de l'acide carbonique et de l'acide hydrosulfurique libre, qui se partagent la chaux.

Dans les eaux stagnantes, qui contiennent des sulfates, on remarque souvent, sur les fibres des racines, de la pyrite de fer cristallisée. Or, on sait que le bois, qui pourrit ainsi à l'abri de l'air, se décompose de telle manière, qu'une partie de son carbone se combine avec son propre oxigène et avec celui de l'eau pour former de l'acide carbonique, tandis que son hydrogène, de même que celui de l'eau, est mis en liberté ou se dégage à l'état de gaz des marais. Si l'eau contient une substance riche en oxigène, par exemple de l'acide sulfurique, il est évident que cet oxigène, ainsi que celui de l'eau, sera dépensé pour produire de l'acide carbonique, tandis que le soufre et l'hydrogène, étant mis en liberté en même temps, se combineront à l'état naissant pour former de l'acide hydrosulfurique, lequel, à son tour, se décomposant avec les oxides métalliques qui se trouvent en présence, produira des sulfures métalliques.

Les feuilles pourries du pastel, mises en contact avec l'indigo bleu et un alcali, en présence de l'eau, s'altèrent encore davantage et entraînent la décomposition de l'indigo qui se désoxide et devient soluble.

Si l'on compare la composition de la mannite, qui se forme par la putréfaction de la betterave et d'autres sucs végétaux, avec celle du sucre de raisin, on trouve que la mannite renferme le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais deux atomes d'oxigène de moins; il est donc fort probable que la mannite résulte du sucre de raisin, de la même manière que l'indigo blanc et désoxidé dérive de l'indigo bleu.

Par la putréfaction du gluten, il se dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène pur: il se forme de plus du phosphate, de l'acétate, du caséate, du lactate d'ammoniaque, en quantité telle, que la décomposition s'arrête; si l'on renouvelle l'eau, la décomposition continue, et, outre les sels nommés, il se produit du carbonate d'ammoniaque, une substanee blanche et micacée (de l'oxide caséique), du sulfate d'ammoniaque et une substance mucilagineuse qui se coagule par le chlore.

L'acide lactique est un des produits les plus fréquents de la putréfaction des matières organiques.

Si, en partant de ces expériences, on compare la putréfaction et la fermentation avec la décomposition que les substances organiques éprouvent par la distillation sèche, on voit que cette dernière n'est autre chose qu'une combustion de carbone, qui s'opère au sein même d'une matière, aux dépens d'une partie ou de la totalité de son propre oxigène, combustion qui a pour résultat la formation d'autres combinaisons plus hydrogénées. La fermentation est une combustion de la même espèce, qui s'établit au sein d'un liquide, à une température peu au-dessus de la température ordinaire, entre les éléments d'une seule et même matière; la putréfaction enfin est également une combustion à laquelle tous les éléments des substances en réaction prennent part réciproquement.

DES PHÉNOMÈNES D'ÉRÉMACAUSIE OU DE COMBUSTION LENTE.

Outre les phénomènes de fermentation et de putréfaction, il se présente dans la nature organique certaines altérations assez fréquentes que les matières éprouvent sous l'influence de l'air, et qui sont l'effet d'une combinaison lente de leurs éléments avec l'oxigène de l'air. Ces décompositions, qui sont de véritables combustions, ont reçu le nom de *phénomènes d'érémacausie* (en allemand *Verwesung*).

A cette classe de décompositions appartient la transformation du bois en terreau (ulmine), celle de l'alcool en vinaigre, la nitrification, et beaucoup d'autres phénomènes encore.

Les sucs végétaux aqueux, certaines substances animales, la sciure de bois humide, le sang, etc., ne peuvent pas être mis en contact avec l'air sans éprouver à l'instant même une altération progressive, sous le rapport de leur couleur et de leurs propriétés, altération qui est due à une absorption d'oxigène. Celle-ci n'a pas lieu sans la présence de l'eau, ni à la température de zéro ; un certain degré de chaleur, variant suivant la nature des corps, est également nécessaire pour qu'elle s'établisse.

Les matières azotées présentent de préférence ces phénomènes.

Lorsqu'on évapore des sucs végétaux à une douce chaleur et au contact de l'air, il se dépose, comme produit de l'action de l'oxigène, une matière noire ou noir brun, qui, pour tous les sucs végétaux[1], paraît être à peu près de la même nature, et que l'on distingue sous le nom de *substance extractive;* elle est peu ou point soluble dans l'eau et se dissout facilement dans les alcalis.

Par l'action de l'air sur certaines matières végétales ou animales solides, il se forme une substance semblable, noir brun, pulvérulente, qui porte le nom de *terreau* (ulmine).

Les conditions qui sont nécessaires pour que l'érémacausie s'établisse sont très variées ; beaucoup de matières organiques, et particulièrement les mélanges, s'oxident déjà à l'air, lorsqu'on ne fait que les humecter; d'autres, quand on les met en contact avec des alcalis. La plupart, cependant, n'éprouvent cette combustion lente que si on les porte en présence d'autres substances, qui se trouvent déjà dans un état d'érémacausie.

L'érémacausie d'une matière organique peut être entravée par toutes les substances, qui empêchent la fermentation ou la putréfaction ; ainsi les acides minéraux, les sels mercuriels, les substances aromatiques, les huiles empyreumatiques, l'essence de térébenthine, présentent sous ce rapport le même effet. Ces dernières surtout agissent sur les corps en érémacausie comme sur l'hydrogène phosphoré, dont elles empêchent l'inflammation spontanée.

Beaucoup de matières qui, à elles seules, ou à l'état humide, ne subissent pas les effets de l'érémacausie, s'altèrent aussitôt qu'on les met en contact avec un alcali.

Ainsi l'acide gallique, l'hématine et beaucoup d'autres substances peuvent être conservés en solution aqueuse; mais la moindre quantité d'alcali libre leur communique la faculté d'attirer l'oxigène et de se transformer en matières brunes, semblables à l'ulmine (CHEVREUL).

Les phénomènes d'érémacausie les plus curieux se manifestent lorsqu'on met certaines substances végétales en même temps sous l'influence de l'eau, de l'air, et de l'ammoniaque; elles absorbent alors vivement l'oxigène de l'air, sans dégager d'acide carbonique, et il se produit, comme pour l'orcine, la phlorizine, l'érythrine, etc., des liquides d'une très belle teinte rouge ou violette, qui contiennent une matière azotée, où l'azote toutefois n'est pas sous la forme d'ammoniaque.

On a trouvé que, dans toutes ces décompositions, l'action de l'oxigène ne se porte que rarement sur le carbone, et qu'elle s'étend de préférence sur l'hydrogène de la substance, absolument comme dans les combustions à une température élevée. Ainsi, lorsqu'à un hydrogène carboné, auquel on a mis le feu, on laisse arriver juste assez d'oxigène pour brûler tout son hydrogène, le carbone ne brûle pas et se dépose à l'état de noir de fumée; si la quantité d'oxigène n'est pas même suffisante pour brûler tout l'hydrogène, il se produit des carbures d'hydrogène moins riches en hydrogène que le carbure primitif, tels que la naphtaline et d'autres encore.

Si l'on applique les principes, qui découlent des expériences que l'on a faites sur la combustion des matières carbonées à des températures élevées, aux combustions à des températures basses, on peut poser comme règle que le carbone d'une substance ne brûle qu'autant que l'hydrogène, qui s'est trouvé en combinaison avec lui, est déjà brûlé, c'est-à-dire qu'il a déjà pris la forme de l'eau.

Parmi les matières susceptibles d'éprouver les effets de l'érémacausie, on peut distinguer celles qui se combinent avec l'oxigène de l'air sans dégager d'acide carbonique, et celles dont l'absorption de l'oxigène est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

Érémacausie de l'acide pyrogallique. — D'après les expériences de DOEBEREINER, 100 parties d'acide pyrogallique absorbent, sous l'influence de l'ammoniaque et de l'eau, 38,09 parties d'oxigène, et se transforment en une espèce de pourri qui contient moins d'oxigène que la substance primitive. Il est évident que ce nouveau produit n'est pas un oxide supérieur, car si l'on compare la quantité d'oxigène, que l'acide pyrogallique a absorbée, avec l'hydrogène qui y est contenu, on trouve que l'oxigène absorbé a suffi exactement pour former de l'eau avec cet hydrogène.

Érémacausie de l'orcine. — Lorsque l'orcine incolore se transforme en orcéine rouge, en présence de l'ammoniaque et de l'oxigène, on remarque que les 5 atomes d'oxigène qu'elle absorbe agissent tout simplement sur son hydrogène, en donnant naissance à de l'eau, tandis que le

reste des éléments de l'ammoniaque et de l'orcéine n'éprouve pas d'autre altération. 1 équivalent d'orcéine $= C_{18}\ H_{24}\ O_8$ et 1 équivalent d'ammoniaque, $N_2\ H_6$ absorbent 5 équivalents d'oxigène, pour former 5 équivalents d'eau et 1 équivalent d'orcéine $C_{18}\ H_{20}\ O_8\ N_2$ (Dumas).

Quelque probable qu'il soit que, dans l'érémacausie des substances organiques, l'action de l'oxigène se porte toujours d'abord et de préférence sur l'hydrogène, comme sur l'élément le plus combustible, on ne saurait toutefois en conclure que le carbone ne se combine jamais avec l'oxigène, lorsque chacune de ses particules se trouve en contact avec de l'hydrogène ; car on sait que l'azote, par exemple, qui ne s'unit pas directement à l'oxigène, s'y combine pour former de l'acide nitrique, si on le mélange avec de l'hydrogène et qu'on le brûle alors dans l'oxigène. Dans ce dernier cas, évidemment, la combustion de l'hydrogène se communique à l'azote qui se trouve en contact avec lui et en renforce pour ainsi dire l'affinité pour l'oxigène. On conçoit donc que le carbone, en contact avec de l'hydrogène en érémacausie, puisse quelquefois se combiner directement avec l'oxigène pour former de l'acide carbonique, bien qu'à la température ordinaire il soit privé de cette faculté. Cependant, dans la plupart des cas, la formation de l'acide carbonique dans l'érémacausie des matières hydrogénées est due à une autre cause ; cet acide paraît se produire alors à peu près de la même manière que l'acide acétique dans l'érémacausie du salicylite de potasse (salicylure de potassium). On sait que ce dernier sel, exposé à l'air humide, absorbe 3 atomes d'oxigène et se décompose en acide acétique et en une masse noire ressemblant au pourri et qui porte le nom d'acide mélanique (Piria).

Erémacausie de l'hématine. — D'après les expériences de Chevreul, 0,2 grammes d'hématine dissous dans de la potasse et mis en contact avec l'oxigène, en ont absorbé 25,6 centim. cubes; la solution alcaline renfermait alors 6 cent. cubes d'acide carbonique; or, puisque ces 6 cent. cubes contenaient un volume égal d'oxigène, il en résulte d'une manière positive que les 3/4 de l'oxigène absorbé ne se sont pas portés sur le carbone ; il est même fort probable que pendant l'oxidation de l'hydrogène, une partie du carbone de la substance s'était emparée d'une certaine quantité d'oxigène de celle-ci et s'en était séparée à l'état d'acide carbonique.

Erémacausie du ligneux. — Les expériences de Th. de Saussure sur la combustion lente du ligneux écartent toute espèce de doute à ce sujet. En effet, pour chaque volume d'oxigène que le ligneux humide absorbe, il se dégage un volume égal d'acide carbonique qui, comme on sait, contient un même volume d'oxigène. Or, comme le ligneux renferme du carbone et les éléments de l'eau, il est clair que le résultat de l'action de l'oxigène sur lui doit être le même que celui de l'oxidation directe du carbone pur. Cependant, toutes les réactions que le ligneux présente font voir que l'oxigène et l'hydrogène n'y sont pas contenus sous la forme de l'eau, car, s'il en était ainsi, il faudrait également considérer l'amidon, le sucre et la gomme comme des hydrates de carbone. Puisque l'hydrogène n'y est

donc point contenu à l'état d'eau, on ne saurait, sans se mettre en contradiction avec toutes les expériences qu'on a faites sur l'érémacausie, admettre que le carbone s'oxide directement en présence de cet hydrogène.

Erémacausie de l'alcool. — L'action de l'oxigène sur une matière riche en hydrogène, comme l'alcool, prouve d'une manière irrécusable que la formation directe de l'acide carbonique est toujours la dernière phase de l'oxidation, et que, avant d'y arriver, la matière organique parcourt une série de transformations dont la dernière a pour résultat la combustion complète de l'hydrogène. Ainsi l'aldéhyde, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide oxalique et l'acide carbonique, sont les produits successifs de l'oxidation de l'alcool, et on peut en poursuivre la formation avec facilité. L'aldéhyde est en effet de l'alcool, moins de l'hydrogène ; l'acide acétique dérive de l'aldéhyde par la combinaison directe avec l'oxigène ; l'acide acétique, par l'action d'une plus grande quantité d'oxigène, se convertit en acide formique et eau ; l'acide formique, en perdant tout son hydrogène, se transforme en acide oxalique, et enfin, par l'action d'une nouvelle quantité d'oxigène, ce dernier se change en acide carbonique. Quand même les premiers produits se formeraient simultanément, il est hors de doute que l'acide carbonique se produit toujours seulement après que tout l'hydrogène de l'alcool a été oxidé.

Erémacausie des huiles siccatives. — L'érémacausie des huiles siccatives nous fait voir très clairement que l'absorption de l'oxigène n'est pas motivée par la formation de l'acide carbonique. En effet, une expérience faite sur l'huile de noix brute, qui n'était pas entièrement exempte de matières mucilagineuses et d'autres impuretés, a donné, pour 146 volumes d'oxigène absorbé seulement, 21 volumes de gaz acide carbonique (SAUSSURE).

Résumé. — Les exemples précédents font voir que l'érémacausie n'est autre chose qu'une combustion à une température basse, parfaitement identique dans ses résultats avec une combustion qui s'opère à une température élevée, sous l'influence d'une quantité insuffisante d'oxigène. L'élément le plus combustible de la substance organique s'unit alors de préférence avec l'oxigène à une température où les autres éléments ne peuvent pas se combiner avec lui, et cette faculté de s'oxider, de brûler, déjà à une température basse agit dans ce cas comme une affinité plus ou moins énergique. Beaucoup d'autres exemples démontrent la vérité de ce fait. Ainsi, la facilité avec laquelle le potassium brûle à l'air et dans l'eau, ne peut pas servir de mesure pour évaluer son affinité pour l'oxigène, et nous sommes fondés à croire que le magnésium et l'aluminium ont une plus grande affinité pour cet élément que le potassium, quoique ni l'un ni l'autre ne s'oxident à l'air ou dans l'eau à la température ordinaire.

De même, le phosphore et l'hydrogène se combinent avec l'oxigène à la température ordinaire, le premier dans l'air humide, l'autre au contact du noir de platine ; le carbone, au contraire, pour s'oxider, exige le concours de la chaleur rouge. Le phosphore et l'hydrogène sont donc bien plus

combustibles que le carbone; leur affinité pour l'oxigène, à la température ordinaire, est plus grande, et cependant, dans d'autres circonstances, le carbone les surpasse l'un et l'autre dans son affinité pour l'oxigène.

Dans la putréfaction, toutes les conditions sous lesquelles l'affinité du carbone pour l'oxigène se manifeste de préférence, se trouvent réunies; l'élasticité et la cohésion des produits ne portent aucune atteinte à son influence; dans l'érémacausie, au contraire, tous ces obstacles sont à surmonter.

La formation de l'acide carbonique dans l'érémacausie des substances végétales et animales riches en hydrogène, est donc, comme dans la putréfaction et la fermentation, une conséquence de la destruction de l'équilibre des éléments et du nouveau groupement de ceux-ci. L'hydrogène de ces substances est d'abord enlevé par l'oxigène, et le carbone et l'oxigène s'en séparent ensuite sous forme d'acide carbonique.

Pour les substances hydrogénées, l'érémacausie est donc analogue à la putréfaction des matières azotées. En effet, nous avons vu que, dans ces dernières, deux affinités sont en activité, celle de l'azote pour l'hydrogène et celle du carbone pour l'oxigène, affinités qui, dans des circonstances convenables, entraînent la scission de la molécule de ces substances. Dans les corps qui, en subissant les effets de l'érémacausie, dégagent de l'acide carbonique, deux affinités sont en présence; d'un côté, celle de l'oxigène de l'air, pour l'hydrogène de la substance, affinité qui, dans ce cas, remplace celle de l'azote pour le même élément; et de l'autre côté, celle du carbone pour l'oxigène de la substance, affinité qui dans toutes les circonstances reste la même.

Dans la putréfaction du bois au fond des marais, le carbone et l'oxigène se séparent à l'état d'acide carbonique, et l'hydrogène sous la forme d'hydrogène carboné. Dans l'érémacausie du bois, c'est-à-dire dans sa putréfaction au contact de l'air (pourriture sèche), son hydrogène ne se combine pas avec le carbone, mais avec l'oxigène, pour lequel, à la température ordinaire, il a bien plus d'affinité.

C'est à cette identité d'action qu'il faut nécessairement attribuer la circonstance que des corps en érémacausie et en putréfaction peuvent se remplacer réciproquement sous le rapport de l'action qu'ils exercent les uns sur les autres. Ainsi, tous les corps en putréfaction entrent en érémacausie lorsque l'air a un libre accès; toutes les matières en érémacausie entrent en putréfaction dès qu'on empêche l'accès de l'air. De plus, tous les corps en érémacausie sont capables de provoquer la putréfaction dans d'autres corps, de la même manière que d'autres matières déjà putréfiées peuvent le faire.

Influence de l'oxigène de l'air sur les métamorphoses.— Toutes les matières qui, comme on l'admet ordinairement, possèdent la faculté de fermenter ou de se putréfier d'elles-mêmes, ne subissent pas toutefois cette altération, sans que l'équilibre de leurs éléments soit d'abord détruit. Avant qu'elles fermentent ou qu'elles se putréfient, elles absorbent d'a-

bord une certaine quantité d'oxigène, et c'est alors seulement qu'on observe les indices d'une véritable métamorphose.

D'après une opinion erronée, qui est assez généralement répandue, on croit que les substances organiques, abandonnées à elles-mêmes, peuvent s'altérer sans l'intervention d'aucune cause étrangère. Mais il est positif que si ces substances ne se trouvent pas déjà elles-mêmes dans un état d'altération, il faut nécessairement que l'équilibre d'attraction de leurs éléments soit d'abord détruit; or, la cause la plus générale de cette perturbation est sans contredit l'atmosphère, dans l'enceinte de laquelle se trouvent tous les corps. Ainsi le suc végétal le plus sujet à s'altérer, mis à l'abri du contact immédiat de l'oxigène de l'air, se conserve parfaitement tant que la cellule ou l'organe dans lequel il est renfermé résiste à cette action, et c'est seulement après qu'il a lui-même rencontré l'air et absorbé une certaine quantité d'oxigène, que les matières qu'il tient en dissolution se corrompent.

Les belles expériences de Gay-Lussac sur la fermentation du verjus et les applications importantes auxquelles elles ont conduit, sont les meilleurs arguments en faveur de la part active que prend l'atmosphère aux altérations des substances organiques. Ce savant a fait voir en effet que le jus des raisins, exprimé sous une cloche remplie de mercure, n'entre pas en fermentation; lorsqu'on y fait entrer une bulle d'air, la fermentation s'établit à l'instant même. Quand les raisins sont exprimés à l'air, et que, par leur contact avec l'oxigène, ils se trouvent par conséquent dans la condition nécessaire à l'accomplissement du phénomène, la fermentation n'a pourtant pas lieu, si le suc a été chauffé préalablement jusqu'au point d'ébullition de l'eau; le suc peut être conservé ainsi à l'abri du contact de l'air pendant des années entières, sans se détériorer et sans perdre la propriété d'entrer en fermentation dès qu'on le met de nouveau au contact de l'air.

De même les viandes de toute espèce, les légumes les plus sujets à se corrompre, ne se putréfient pas lorsqu'on les a préalablement exposés à la chaleur de l'ébullition de l'eau et conservés dans des vases hermétiquement fermés, c'est-à-dire qu'on a laissé s'achever l'érémacausie aux dépens d'une quantité limitée d'oxigène, à une température où il n'y a ni fermentation ni putréfaction. C'est ainsi qu'après quinze ans, on les a retrouvés de la même fraîcheur et du même bon goût qu'au moment où on les y avait introduits.

Il est impossible de se tromper sur la manière dont l'oxigène agit dans ces décompositions: il altère évidemment les matières azotées dissoutes dans le verjus ou dans les sucs végétaux, et par là il les met dans un certain état d'équilibre détruit, source première de toutes les métamorphoses.

L'oxigène agit dans ce cas à la manière du frottement, du choc ou d'un mouvement quelconque qui entraîne la décomposition réciproque de deux sels, la cristallisation d'une solution saline saturée, l'explosion de l'argent fulminant; en détruisant dans les substances leur état de repos, il provoque leur transition à l'état de mouvement. Une fois que les molécules se

trouvent dans cet état de conflit, la présence de l'oxigène n'est plus nécessaire; car la plus petite particule de la matière azotée en décomposition communique son propre mouvement à la particule la plus voisine. On peut alors empêcher l'accès de l'air sans que la fermentation ou la putréfaction s'arrête. Pour certains fruits, on a même remarqué que le contact de l'acide carbonique suffisait pour en faire fermenter le suc.

Le verjus, exprimé au contact de l'air, contient une matière qui se trouve dans un état de décomposition; il se trouble et précipite une matière jaunâtre dont la quantité continue à augmenter, lors même que l'air est complètement intercepté.

Causes chimiques de l'érémacausie. — Parmi les causes chimiques qui amènent l'érémacausie, on peut citer le contact de l'ammoniaque et des alcalis en général, contact qui a pour résultat l'absorption de l'oxigène par certaines matières qui, en présence de l'oxigène seul ou des alcalis seuls, ne se décomposent pas. Ainsi, à la température ordinaire, l'alcool ne se combine pas avec l'oxigène; une solution alcoolique de potasse hydratée au contraire absorbe rapidement l'oxigène et se colore en jaune ou en brun, et au bout de quelque temps on y trouve de l'acide acétique, de l'acide formique et les produits de la décomposition de l'aldéhyde par les alcalis, parmi lesquels on distingue surtout le corps résineux qui colore le liquide.

Propagation de l'érémacausie. — La condition générale pour qu'elle s'établisse dans les matières organiques est, comme nous l'avons déjà dit, le contact de ces matières avec une autre qui se trouve déjà en érémacausie ou en putréfaction; on peut donc dire que c'est par une espèce de contagion qu'elle se propage.

C'est en effet le bois en pourriture qui amène le même état dans le bois frais; c'est encore le ligneux bien divisé et en érémacausie qui transforme si rapidement l'acide tannique des noix de galle humectées en acide gallique.

L'exemple le plus curieux et le plus décisif de cette translation de l'état de combustion a été observé par Th. de Saussure. D'après lui, le ligneux, le coton, la soie, le terreau, toutes ces substances à l'état humide et se trouvant dans un état de décomposition, transforment l'oxigène qui les environne en acide carbonique sans en changer le volume. Après avoir ajouté à l'oxigène une certaine quantité d'hydrogène, Saussure remarqua que dès ce moment une diminution de volume en fut le résultat. Une certaine quantité d'hydrogène disparut, et avec elle une portion d'oxigène, sans que toutefois il se formât une quantité d'acide carbonique correspondant à ce dernier. L'oxigène et l'hydrogène étaient disparus dans les proportions de l'eau; l'érémacausie des autres matières avait évidemment occasionné cette combustion.

L'érémacausie des matières organiques ressemble donc dans ses effets à l'action du platine divisé sur un mélange d'oxigène et d'hydrogène; cependant il y a cette différence à remarquer, qu'un certain volume d'oxide de carbone détruit entièrement l'effet de ce dernier, tandis qu'il n'empêche

aucunement la combustion de l'hydrogène en contact avec les matières en érémacausie.

D'après SAUSSURE, toutes les matières qui arrêtent la putréfaction détruisent également la propriété des matières fermentescentes de condenser en eau un mélange d'oxigène et d'hydrogène; les mêmes matières à elles seules n'avaient pas cette propriété avant qu'elles fussent entrées en fermentation ou en érémacausie.

Que l'on se représente maintenant, à la place de l'hydrogène, la vapeur d'une substance volatile et riche en hydrogène, en contact avec les matières organiques en décomposition; l'expérience prouve que si l'on expose l'hydrogène, dans cet état de condensation, à l'action de l'oxigène, il éprouve une oxidation bien plus rapide qu'à l'état libre.

Acétification de l'alcool; formation du vinaigre.

Dans la fabrication du vinaigre, d'après le procédé usité en Allemagne (méthode de SCHUZENBACH), toutes les conditions pour l'érémacausie de l'alcool et sa transformation en acide acétique, se trouvent réunies. En effet, on expose l'alcool, répandu sur une grande surface, à l'action de l'oxigène, à une température supérieure à celle de l'air; ces circonstances toutefois ne suffisent pas pour en effectuer l'oxidation, et il faut d'abord que l'alcool renferme une matière qui s'altère légèrement au contact de l'air, et qui subisse les effets de l'érémacausie simplement par son contact avec l'oxigène, ou qui, par sa fermentation ou sa putréfaction, fournisse des produits qui possèdent cette propriété. Une petite quantité de bière, de vin aigri, une décoction de moût de bière, du miel, et un grand nombre de matières de cette espèce, peuvent également bien servir.

La variété des substances, exerçant un seul et même mode d'action, prouve qu'elles ne renferment pas en elles-mêmes une matière particulière qui provoque l'érémacausie, et qu'elles ne sont que les mobiles d'une action qui s'étend au-delà de la sphère de leur propre décomposition; c'est donc leur état de combustion qui se communique aux atomes de l'alcool. De même que, dans un alliage de platine et d'argent, le premier métal acquiert la faculté de se combiner avec l'oxigène, par son contact avec l'argent, pendant que celui-ci s'oxide lui-même, de même aussi l'oxidation de l'alcool s'établit par suite de son contact avec une matière qui se trouve dans l'état d'érémacausie ou de putréfaction. Son hydrogène s'oxide, en dégageant une quantité sensible de chaleur, aux dépens de l'oxigène qui l'environne, et il se forme d'abord de l'aldéhyde qui attire l'oxigène, avec la même avidité que l'acide sulfureux, et produit de l'acide acétique.

Érémacausie des matières azotées; formation du nitre.

Si l'on consulte les expériences, qui ont été faites sur la combustion des matières azotées, pour les appliquer à l'érémacausie des mêmes matières,

on trouve que l'azote ne se combine jamais directement avec l'oxigène, même à des températures élevées. Les matières organiques azotées renferment toutes sans exception du carbone et de l'hydrogène, qui l'un et l'autre ont une affinité prépondérante pour l'oxigène; or, comme l'azote a une si faible affinité pour l'oxigène, il se trouve donc dans le même cas qu'un excès de carbone dans la combustion des matières bien carbonées; et, de même que dans celles-ci le charbon se sépare alors en nature, la combustion des matières azotées est toujours accompagnée d'un dégagement d'azote.

Lorsqu'on expose à l'action de l'air une matière animale, azotée et humide, on observe dans toutes les circonstances une production d'ammoniaque et jamais d'acide nitrique. Cependant, en présence des alcalis et des bases alcalines, il s'opère, dans les mêmes circonstances, une combustion de l'azote, et entre autres produits d'oxidation, il se forme des nitrates.

Les savants les plus distingués admettent que l'azote d'une matière animale en présence de l'eau, d'une base alcaline et d'une quantité suffisante d'oxigène, est capable de se combiner *directement* avec l'oxigène; cependant, comme nous avons déjà fait observer plus haut, il n'existe pas une seule expérience qui puisse justifier cette opinion. Ce n'est qu'à l'aide de la combustion d'un grand excès d'hydrogène que l'azote peut s'oxider.

Si l'on brûle une combinaison cyanurée dans l'oxigène pur, le carbone s'oxide seul; si l'on fait passer du cyanogène sur des oxides métalliques chauffés au rouge, il ne se produit que rarement un oxide d'azote, et jamais lorsqu'un excès de carbone se trouve en présence. D'après les expériences de KUHLMANN, il se forme de l'acide nitrique seulement lorsque le cyanogène est mélangé avec un excès d'oxigène, et qu'on le fait passer sur de l'éponge de platine incandescente.

L'azote pur ne possède donc pas la faculté de se combiner directement avec l'oxigène, même dans les conditions les plus favorables; en faisant agir sur lui de l'éponge de platine, chauffée à différents degrés de température, KUHLMANN n'est pas parvenu à l'oxider. Le carbone du cyanogène était donc le médiateur de la combustion de l'azote.

D'un autre côté, on sait que l'ammoniaque, c'est-à-dire la combinaison hydrogénée de l'azote, ne peut pas être exposée à l'oxigène sans qu'il se produise un oxide d'azote, et en suite de celui-ci, de l'acide nitrique. C'est précisément la facilité avec laquelle l'azote, à l'état d'ammoniaque, se transforme en acide nitrique, qui est la cause de la grande difficulté que l'on éprouve dans la détermination de l'azote des combinaisons azotées, dans lesquelles ce corps est renfermé à l'état d'ammoniaque, ou bien d'où il se dégage en cet état à une température élevée. On le recueille en partie ou en totalité sous forme de deutoxide d'azote, lorsque cette ammoniaque est brûlée par l'oxide de cuivre chauffée au rouge.

Quand on fait passer du gaz ammoniac sur du peroxide de manganèse ou de fer chauffé au rouge, on obtient, si l'ammoniaque est en excès, une quantité abondante de nitrate d'ammoniaque. La même chose a lieu lors-

qu'on fait passer un mélange d'ammoniaque et d'oxigène sur de l'éponge de platine incandescente.

Les cas où l'azote se combine avec l'oxigène, par la combustion de matières carbonées, sont donc bien rares; mais ils se présentent toutes les fois que l'on brûle de l'ammoniaque.

Nitrification. — La cause pour laquelle l'azote à l'état d'ammoniaque a une tendance prononcée à se transformer en acide nitrique, repose sans contredit sur ce que, par l'oxidation des éléments de l'azote, il se forme deux produits capables de s'unir. Ceci n'a pas lieu par la combustion des matières cyanurées, car, dans celle-ci, indépendamment de l'affinité du carbone pour l'oxigène, qui empêche l'oxidation de l'azote, il y a encore l'état gazeux du produit de la combustion, c'est-à-dire l'acide carbonique qui préserve l'azote du contact de l'oxigène.

Par la combustion de l'ammoniaque en présence d'une quantité suffisante d'azote, il se forme, outre l'acide nitrique, de l'eau avec laquelle celui-ci se combine; l'eau est indispensable à la formation de l'acide nitrique; car, comme on sait, cet acide ne peut pas exister à l'état anhydre.

Si l'on songe que l'érémacausie est une métamorphose qui ne diffère de la putréfaction ordinaire qu'en ce que l'accès de l'oxigène de l'air y est indispensable; si l'on se rappelle que dans la transformation des molécules azotées, l'azote prend toujours la forme de l'ammoniaque, et que de toutes les combinaisons azotées l'ammoniaque est celle qui contient l'azote dans l'état le plus favorable à son oxidation, on peut être à peu près sûr que l'ammoniaque est la cause première de la formation de l'acide nitrique à la surface du globe.

D'après cela, les matières animales azotées ne sont pas les conditions, mais les moyens de la nitrification; elles agissent en présentant des sources continues d'ammoniaque. Par l'ammoniaque que renferme l'atmosphère, il peut se former également des nitrates dans des matières qui ne renferment aucune substance azotée. On sait, en effet, que la plupart des matières poreuses ont la propriété de condenser une grande quantité d'ammoniaque, et que presque tous les minerais de fer dégagent des produits ammoniacaux quand on les chauffe; que l'odeur qu'on observe si l'on pousse son haleine contre les minerais argileux est due à la présence de l'ammoniaque; l'ammoniaque est donc une cause de nitrification extrêmement répandue, cause qui se manifeste partout où les conditions nécessaires à l'oxidation de l'ammoniaque se trouvent réunies. Il est probable que d'autres substances organiques en érémacausie peuvent également amener la combustion de l'ammoniaque; du moins les cas sont rares où l'acide nitrique se forme dans des endroits, qui ne renferment pas de matières organiques en décomposition.

Les considérations précédentes sur l'ensemble des phénomènes de fermentation, de putréfaction et d'érémacausie conduisent à une appréciation exacte de la nature de la fermentation du verjus et du moût de bière, et de beaucoup d'autres phénomènes de décomposition.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA FERMENTATION DU MOUT DE VIN ET DU MOUT DE BIÈRE.

On a vu plus haut, page xxxvi, que le jus de raisins entre en fermentation lorsqu'on le met au contact de l'air, et que la décomposition du sucre en alcool et acide carbonique continue jusqu'à disparition complète du sucre, sans que l'air prenne une part ultérieure à cette métamorphose. Outre l'alcool et l'acide carbonique, on observe un autre produit, qui consiste en une substance jaune ou grise, insoluble et riche en azote. C'est ce corps qui a la propriété de provoquer de nouveau la fermentation dans l'eau sucrée, et qui, par cette raison, porte le nom de *ferment*. On sait que l'alcool et l'acide carbonique doivent leur existence aux éléments du sucre, et le ferment à ceux des matières azotées du jus de raisins. Ces dernières ont reçu le nom de gluten ou d'albumine végétale. D'après les expériences de Th. de Saussure, le gluten frais, impur, abandonné à lui-même, avait dégagé au bout de cinq semaines vingt-huit fois son volume de gaz, dont les trois quarts se composaient d'acide carbonique et un quart d'hydrogène pur, exempt de carbone; il s'y était formé également les sels ammoniacaux de plusieurs acides organiques. Dans la putréfaction du gluten il y a donc décomposition de l'eau, dont l'oxigène entre en combinaison, tandis que l'hydrogène est mis en liberté, circonstance qui ne se présente que dans les décompositions d'une nature très énergique. Il ne se forme, dans ce cas, ni ferment ni aucune matière analogue; de même, on n'observe dans la fermentation des sucs végétaux sucrés aucun dégagement d'hydrogène.

Il est aisé de voir que l'altération du gluten seul, et sa décomposition dans les sucs végétaux qui le tiennent en dissolution, se rattachent à deux métamorphoses différentes. On est fondé à croire que sa transformation en matière insoluble est due à une absorption d'oxigène, car, dans certaines conditions, on peut déjà le séparer, si l'air y a un libre accès, sans qu'il se trouve du sucre en présence; et, comme on le sait, à mesure que le jus de raisins ou un autre suc sucré rencontre l'air, il se trouble avant d'entrer en fermentation; ce qui provient de la formation d'un précipité insoluble, de la nature du ferment.

Les phénomènes qui se présentent dans la fermentation du moût de bière font voir, d'une manière incontestable, que la levure provient du gluten, et qu'elle se forme pendant et par la métamorphose du sucre; le moût de bière, de même que le jus de raisins, renferme le gluten en dissolution; par l'addition de la levure, le moût est mis en fermentation, et après que la décomposition est achevée, la quantité de cette levure se trouve augmentée de plus de trente fois son poids.

La levure de bière et celle de vin, examinées au microscope, présentent, à peu de différence près, la même forme et la même texture; elles se comportent de la même manière avec les alcalis et les acides, et possèdent à un

même degré la propriété de faire entrer le sucre en fermentation, ce qui nous conduit à les considérer comme identiques.

La décomposition de l'eau par la putréfaction du gluten est un fait acquis à la science, et, quel que soit l'état, soluble ou insoluble, dans lequel celui-ci se décompose, il reste toujours démontré que ses parties constituantes ont une tendance à s'emparer de l'oxigène de l'eau. Si, comme toutes les expériences semblent le prouver, le gluten devient insoluble en s'oxidant, il faut que l'oxigène qui produit cette action dans les liquides fermentescents, inaccessibles à l'oxigène de l'air, provienne ou bien des éléments de l'eau, ou bien de ceux du sucre, ce dernier contenant l'oxigène et l'hydrogène dans les proportions de l'eau. Dans la fermentation du moût de vin et du moût de bière, cet oxigène n'est nullement fourni par l'atmosphère.

La fermentation du sucre pur, en contact avec la levure de vin ou de bière, est, comme on le voit, très différente de celle du jus de raisins ou du moût de bière. Dans la première, la levure *disparaît* à mesure que le sucre se décompose; dans l'autre il se fait, outre la métamorphose du sucre, une métamorphose du gluten, par suite de laquelle il y a *production* de la levure.

Comme, parmi les produits de la fermentation du moût de vin et du moût de bière, il ne se trouve pas d'hydrogène libre, il est clair que l'oxidation du gluten, c'est-à-dire sa transformation en levure, doit s'être opérée aux dépens de l'oxigène, ou bien de l'eau, ou bien du sucre. Si l'eau y a pris part, son hydrogène doit nécessairement être entré dans de nouvelles combinaisons; si c'est le sucre qui y a contribué, il doit s'être formé des produits plus hydrogénés ou moins oxigénés, contenant tout le carbone du sucre. Or, on sait que le vin, et en général les liqueurs fermentées, contiennent encore, outre l'alcool, d'autres produits dont, avant la fermentation, on ne peut constater la présence dans les sucs végétaux, et qui doivent nécessairement s'être formés à peu près comme la mannite, pendant la fermentation du suc de betteraves.

L'odeur et la saveur qui distinguent les vins de toutes les liqueurs fermentées sont dues, comme on le sait, à la présence de l'*œnanthate d'oxide éthyle*, éther qui est formé par un acide volatil et très combustible, d'une consistance oléagineuse. Les eaux-de-vie fabriquées avec les pommes de terre et le blé doivent également leur saveur et leur odeur à des matières huileuses particulières, connues sous le nom d'*huiles de blé* ou de *pommes de terre* (*fuseloele* des Allemands), qui, par leurs propriétés chimiques, se rapprochent bien plus de l'alcool que des autres corps organiques. Ces corps sont des produits de la désoxidation des matières dissoutes dans les liquides en fermentation; elles contiennent moins d'oxigène et beaucoup plus d'hydrogène que le gluten et le sucre. L'acide œnanthique renferme, en effet, bien moins d'oxigène que le sucre, tandis que le carbone et l'hydrogène s'y trouvent par équivalents égaux, ainsi dans les mêmes rapports que dans le sucre; dans l'huile de pommes

de terre on rencontre, au contraire, bien plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour cette identité de rapport.

On ne peut douter que ces liquides volatils ne se soient formés par l'action réciproque des éléments du sucre et du gluten, ainsi par suite d'une véritable putréfaction. Néanmoins il est certain que d'autres causes ont encore exercé une certaine influence sur leur formation et leurs propriétés.

Bouquet des vins.— Les parties odorantes et sapides des vins se produisent par la fermentation du jus de raisins, qui contient une certaine quantité d'acide tartrique; elles manquent dans tous les vins qui sont exempts d'acide tartrique ou qui renferment un autre acide organique, tel que l'acide acétique. Les vins des pays méridionaux ne possèdent pas d'odeur vineuse; dans les vins de France cette odeur est déjà très sensible, et dans les vins du Rhin elle est extrêmement forte. Ainsi, parmi les raisins que l'on cultive dans les contrées rhénanes, ceux qui mûrissent le plus tard et qui acquièrent même rarement un degré de parfaite maturité, le *riessling* et l'*orléans*, possèdent l'odeur vineuse la plus forte, le bouquet le plus prononcé, et sont, en proportion, très riches en acide tartrique. Les raisins précoces, tels que le *rulaender* et d'autres encore, fournissent des vins capiteux ressemblant, quant à la saveur, aux vins d'Espagne, mais n'ayant pas de bouquet. Les *riessling* qui mûrissent au Cap, et qui y ont été transplantés du Rhin, donnent un vin délicieux, ne possédant toutefois pas l'arôme qui distingue les vins du Rhin. D'après cela, il est aisé de voir que l'acide contenu dans les vins se trouve dans un certain rapport avec l'odeur qu'ils présentent; l'acide et l'odeur se trouvent toujours ensemble. Il est donc hors de doute que la présence de l'acide influe sur la formation du bouquet des vins.

Cette influence se révèle, de la manière la plus complète, dans la fermentation des liqueurs tout à fait exemptes d'acide tartrique, notamment de celles qui sont presque neutres ou alcalines, telles que le moût de blé et de pommes de terre.

Les eaux-de-vie de blé et de pommes de terre renferment une combinaison de la nature des huiles essentielles, à laquelle elles doivent la saveur particulière qui les distingue. Cette matière se produit pendant la fermentation du moût; elle se trouve toute formée dans la liqueur fermentée, car elle distille avec les vapeurs alcooliques lorsqu'on vient simplement à chauffer le mélange. On a observé que la quantité d'alcool fournie par le moût va en augmentant à mesure que celui-ci devient plus neutre, ainsi par l'addition de cendres, de carbonate de potasse, etc.; mais l'eau-de-vie que l'on en retire alors est également plus chargée d'huile essentielle. L'eau-de-vie que l'on fabrique avec le sirop de fécule, préparé au moyen de l'acide sulfurique, est parfaitement exempte d'huile essentielle; cette dernière se produit donc par l'effet d'une altération que la fibrine des pommes de terre éprouve pendant la fermentation.

Du reste, il résulte de quelques expériences très précises que la pu-

tréfaction ou la fermentation simultanée de cette fibrine peut être évitée dans la fabrication de l'eau-de-vie de blé *.

Le même moût qui, dans la distillation de l'eau-de-vie, donne un produit chargé d'huile essentielle, fournit dans la fabrication de la bière une liqueur spiritueuse, qui n'en contient pas de trace. C'est que, dans cette dernière opération, on ajoute au moût de bière une substance aromatique, *le houblon*, et il est assez probable que sa présence modifie la nature des métamorphoses qui s'accomplissent, de la même manière que l'huile essentielle de moutarde, par exemple, ainsi que les huiles empyreumatiques, arrête la fermentation du sucre, en agissant sur la levure qui se métamorphose. L'huile essentielle du houblon, il est vrai, n'entrave pas la fermentation du sucre, mais elle modifie à un haut degré l'influence que les matières azotées en décomposition exercent sur l'acétification de l'alcool. On est donc fondé à croire qu'il existe des substances aromatiques qui, ajoutées aux mélanges fermentescents, en peuvent altérer les produits et faire varier les résultats.

De quelque manière que l'on se représente, dans la fermentation vineuse, la formation des matières odorantes volatiles, toujours est-il certain que le bouquet des vins est dû à la présence d'un éther formé par un acide organique, analogue aux acides gras, et produit pendant l'acte même de la fermentation. Ce n'est que dans les liquides alcooliques qui renferment en outre des acides très solubles, que les acides gras, et par conséquent l'*acide œnanthique*, peuvent se combiner avec l'oxide d'éthyle, de manière à communiquer de l'odeur à ces liquides ; aussi trouve-t-on l'*œnanthate d'oxide d'éthyle* (l'éther œnanthique) dans tous les vins qui contiennent de l'acide libre, tandis qu'on ne le rencontre point dans les vins qui en sont exempts.

L'huile de l'eau-de-vie de blé se compose en grande partie d'un acide gras non éthérifié, qui dissout l'oxide de cuivre et en général les oxides métalliques, et se combine avec les alcalis ; par sa composition, il se rapproche de l'acide œnanthique, mais il en diffère néanmoins par ses propriétés (Mulder). Elle se forme dans les liqueurs fermentescentes, qui, en réagissant acides, ne renferment que de l'acide acétique, et celui-ci est sans aucune influence sur l'éthérification des autres acides.

L'huile de l'eau-de-vie de pommes de terre constitue l'hydrate d'une base organique (*hydrate d'oxide d'amyle*, voir page 593), analogue à l'éther, et capable par conséquent de former des combinaisons avec les acides ; elle se produit en grande quantité dans les liqueurs fermentescentes, qui sont neutres ou légèrement alcalines : ainsi dans des circonstances où, à elle seule, elle n'est pas en état de se combiner avec un acide.

* Dans la distillerie de M. Dubrunfaut, on gagnait, dans certaines circonstances, une si grande quantité d'huile de pommes de terre, qu'elle pouvait servir à l'éclairage de tout l'établissement.

Parmi les produits de la fermentation et de la putréfaction des matières animales et végétales, on remarque constamment des substances volatiles qui dégagent, pour la plupart, une odeur fort désagréable. L'exemple le plus curieux de la production d'une véritable huile essentielle nous est fourni par la fermentation de la *petite centaurée*, herbe inodore qui, délayée dans l'eau et exposée à une température un peu élevée, subit une fermentation, annoncée par une odeur pénétrante. En distillant l'infusion, on en retire ensuite une huile éthérée, extrêmement volatile, qui irrite les yeux et excite le larmoiement (BUECHNER).

Dans la plupart des fleurs et des substances végétales odorantes, l'odeur est due à la présence d'une certaine huile essentielle; cependant bien des matières n'ont d'odeur qu'autant qu'elles se trouvent dans un état de décomposition. Ainsi l'arsenic et l'acide arsénieux sont l'un et l'autre sans odeur, et ce n'est qu'au moment de sa transformation en acide arsénieux que l'arsenic répand cette odeur alliacée si caractéristique. De même, l'essence de sureau, plusieurs variétés d'essence de térébenthine, l'essence de citron, etc., n'ont d'odeur qu'au moment où elles s'oxident, où elles éprouvent une combustion lente.

La même chose a lieu pour les fleurs de beaucoup de plantes. GEIGER a également démontré que le musc doit son odeur à une putréfaction et à une érémacausie progressives qui s'opèrent au sein de sa masse.

C'est là peut-être aussi la raison pour laquelle le principe odorant de certains sucs végétaux sucrés se forme et se dégage seulement pendant qu'ils fermentent : du moins sait-on que de petites quantités de fleurs de violette, de sureau, de tilleul, de primevère, ajoutées à ces sucs pendant leur fermentation, suffisent pour leur communiquer à un haut degré l'odeur et la saveur de ces fleurs; et ce résultat ne s'obtient pas en mêlant aux sucs déjà fermentés une quantité cent fois plus grande d'eau distillée des mêmes fleurs. En Bavière surtout, où l'on fabrique plusieurs sortes de bière d'un goût particulier, on fait fermenter, dans le moût lui-même, une petite quantité des herbes ou des fleurs dont on veut communiquer le goût à la boisson; de même, dans les pays du Rhin, on frelate quelquefois les vins, dans le but de leur donner du bouquet, en y ajoutant certaines variétés de sauge et de rue; mais cet arôme factice est facile à distinguer du bouquet véritable, car il s'altère plus facilement et se perd peu à peu.

Les raisins des divers climats diffèrent entre eux non seulement par leur richesse en acide libre, mais encore par la quantité variable de sucre qu'ils renferment en dissolution; quant aux matières azotées, on peut admettre qu'ils en contiennent tous la même proportion. Du moins, pour les raisins du midi de la France et des pays du Rhin, on n'a pas remarqué de différence dans la quantité de ferment qui se sépare du moût.

Les raisins qui ont mûri dans les pays chauds, de même que le jus de raisins cuit, contiennent, en proportion, beaucoup de sucre; par la fermenta-

tion, les matières azotées qu'ils renferment se décomposent complétement et se séparent à l'état insoluble; mais puisque cette métamorphose est achevée avant que le sucre lui-même se soit totalement transformé en alcool et acide carbonique, et qu'alors toute cause d'altération ultérieure a cessé, il reste toujours dans le vin une certaine quantité de sucre non altéré.

Dans le jus des raisins de la zône tempérée, on a remarqué que la quantité de sucre est moins grande par rapport aux matières azotées, de sorte que celles-ci ne se séparent pas en totalité à l'état insoluble, tandis que tout le sucre se métamorphose. Les vins qui en proviennent ne renferment plus de sucre, mais on y trouve toujours des quantités variables de gluten dissous. C'est la présence de ce dernier qui fait que ces vins s'aigrissent d'eux-mêmes au contact de l'air; car en absorbant de l'oxigène et en se séparant à l'état insoluble, il reporte son oxidation sur l'alcool, qui se transforme alors en vinaigre.

Lorsque les vins *déposent*, dans des fûts bien clos, et à une température aussi basse que possible, les matières azotées qu'ils renferment s'oxident sans que l'alcool prenne part à cette altération, car il exige pour cela une température bien plus élevée. Tant que le vin précipite de la lie, on peut le faire fermenter de nouveau, en y ajoutant du sucre; mais les vins vieux, ayant bien *déposé*, ne présentent plus la propriété de fermenter par une addition de sucre et de s'aigrir d'eux-mêmes, parce qu'ils ne renferment plus la condition nécessaire à la fermentation et à la combustion lente, c'est-à-dire un corps se trouvant lui-même dans un état d'altération.

En soutirant les vins jeunes, qui sont encore riches en gluten, on a pour but de les empêcher de s'aigrir, c'est-à-dire de brûler lentement, ce que l'on effectue en les plaçant dans une atmosphère d'acide sulfureux, lequel s'empare lui-même de l'oxigène de l'air contenu dans les fûts, et en préserve ainsi les substances organiques.

Fabrication de la bière. — On distingue diverses sortes de bières, qui, suivant les pays où on les fabrique, présentent certaines particularités importantes à connaître.

Les bières d'Angleterre, de France, et la plupart de celles d'Allemagne, s'aigrissent peu à peu au contact de l'air. Cet inconvénient ne se rencontre pas dans les bières de Bavière, que l'on peut conserver à volonté dans des futailles pleines ou à demi vides, sans qu'elles s'altèrent. Il faut attribuer une qualité si précieuse au procédé particulier dont on fait usage pour faire fermenter le moût, procédé qu'on appelle *fermentation avec dépôt* (en allemand, *untergaehrung*), et qui a résolu un des plus beaux problèmes de la théorie.

Le moût de bière est, en proportion, bien plus riche en gluten soluble qu'en sucre; lorsqu'on le met en fermentation d'après le procédé ordinaire, il s'en sépare une grande quantité de levure à l'état d'une écume épaisse, à laquelle s'attachent les bulles d'acide carbonique qui se dégagent, la rendent spécifiquement plus légère et la soulèvent vers la sur-

face du liquide. Ce phénomène s'explique facilement. En effet, puisque, dans l'intérieur du liquide, à côté des particules de sucre qui se décomposent, il se trouve des particules de gluten qui s'oxident en même temps, et enveloppent pour ainsi dire les premières, il est naturel que l'acide carbonique du sucre et le ferment insoluble provenant du gluten se séparent simultanément et adhèrent l'un à l'autre. Or, lorsque la métamorphose du sucre est achevée, il reste encore une grande quantité de gluten en dissolution dans la liqueur fermentée, et ce gluten, en vertu de la tendance qu'il présente à s'approprier l'oxigène et à se décomposer, provoque aussi la transformation de l'alcool en acide acétique; si on l'éloignait entièrement, ainsi que toutes les matières capables de s'oxider, la bière perdrait par là la propriété de s'aigrir. Ce sont précisément ces conditions que l'on remplit dans le procédé suivi en Bavière.

Dans ce pays, on met le moût houblonné en fermentation dans des bacs découverts, ayant une grande superficie et disposés dans des endroits frais, dont la température ne dépasse guère 8 à 10° C. L'opération dure de trois à quatre semaines; l'acide carbonique se dégage, non pas en bulles volumineuses, éclatant à la surface du liquide, mais en vésicules très petites, comme celles d'une eau minérale, ou d'une liqueur qui est saturée d'acide carbonique, et sur lequel on diminue la pression. De cette manière, la surface du liquide est continuellement en contact avec l'oxigène de l'air, elle se couvre à peine d'écume, et tout le ferment se dépose au fond des vaisseaux, sous la forme d'un limon très visqueux, qui porte le nom de *lie* (en allemand, *unterhefe*).

Pour se faire une idée nette de la différence des deux procédés de fermentation, il faut se rappeler que la métamorphose du gluten, et des matières azotées en général, s'accomplit successivement dans deux périodes principales, et que c'est dans *la première* que le gluten se transforme, au sein du liquide, en ferment insoluble, et se sépare à côté de l'acide carbonique provenant du sucre. Cette séparation est la conséquence d'une absorption d'oxigène. Toutefois il n'est guère possible de décider si cet oxigène provient du sucre, de l'eau, ou de la métamorphose même du gluten; c'est-à-dire, si cet oxigène se combine directement avec ce dernier pour former un degré d'oxidation supérieur, ou s'il s'empare de son hydrogène pour former de l'eau.

Cette oxidation du gluten, quelle qu'elle soit, et la transformation du sucre en acide carbonique et alcool, sont deux actions d'une connexion telle qu'en excluant l'une, on arrête immédiatement l'effet de l'autre.

La *levure superficielle* (en allemand *oberhefe*) qui couvre la surface du liquide fermentescent est du *gluten oxidé* dans l'état de *putréfaction;* la *levure de dépôt* ou la *lie* est du gluten oxidé dans l'état d'*érémacausie*.

La levure superficielle provoque, dans les liquides contenant du sucre et du gluten, l'altération qu'elle subit elle-même. Le sucre et le gluten éprouvent par elle une métamorphose rapide et tumultueuse. On peut

se former une idée exacte de la différence d'état de ces deux levures, en comparant l'une, la *levure superficielle*, aux matières végétales qui se putréfient au fond des marais; l'autre, la *lie* (levure de dépôt), au pourri, c'est-à-dire au ligneux dans l'état d'érémacausie (de combustion lente).

L'état particulier dans lequel se trouvent les éléments de la levure de dépôt agit sur les éléments du sucre d'une manière extrêmement lente; il provoque leur métamorphose en alcool et acide carbonique, sans entraîner celle du gluten dissous.

Le sucre, qui, à la température ordinaire, n'a aucuue tendance à se combiner avec l'oxigène, entre donc en fermentation; mais cette fermentation est beaucoup ralentie par la température basse, tandis que l'affinité du gluten dissous pour l'oxigène de l'air se trouve renforcée par le contact de la lie.

Dans la bière en fermentation, on peut enlever la levure superficielle sans interrompre la fermentation; mais on ne saurait séparer du liquide la lie, sans arrêter tous les phénomènes de désoxidation de la deuxième période. Ceux-ci cesseraient alors, et si une température élevée intervenait, ils feraient place à des phénomènes de la première période.

La lie ne provoque pas les phénomènes de la fermentation tumultueuse; c'est pour cela qu'elle est tout à fait impropre à la panification, tandis que la levure superficielle seule peut y servir.

Si, à une température de 8 à 10° C., on ajoute au moût de bière de la levure superficielle, il en résulte une fermentation lente et tranquille; mais on remarque, dans ce cas, un soulèvement de la masse, et il se rassemble de la levure à la surface et au fond des cuves; si l'on enlève le nouveau dépôt, pour l'utiliser dans d'autres opérations, il acquiert peu à peu les caractères de la lie, au point de ne plus provoquer les phénomènes de fermentation de la première période, et d'occasionner finalement, à 15° C., les phénomènes de la deuxième période, c'est-à-dire de la fermentation avec dépôt *.

Dans un moût de bière que l'on fait fermenter *avec dépôt* à une température basse, la présence de la lie est la condition première de la métamorphose du sucre; mais elle n'est pas en état d'amener l'oxidation du gluten dissous dans le moût, et sa transformation en gluten insoluble. Celle-ci s'opère alors aux dépens de l'oxigène de l'air.

* Comme le procédé de fermentation suivi en Bavière est très peu connu à l'étranger, on s'y méprend ordinairement sur la nature et la qualité de la matière que nous avons appelée *lie* ou *levure de dépôt*. Nous le répétons, ce n'est pas le *précipité* qui se dépose au fond des cuves dans la fermentation ordinaire de la bière, mais c'est une matière entièrement différente. Il faut des soins tout particuliers pour se la procurer à l'état convenable. Dans le principe, les brasseurs de Hesse et de Prusse trouvaient toujours plus d'avantage et de sûreté à l'aller chercher à Wurtzbourg ou à Bamberg en Bavière, qu'à la préparer eux-mêmes. Une fois la première fermentation établie et bien réglée, on en obtient en abondance pour une autre et pour toutes les opérations suivantes.

Dans la tendance du gluten soluble à absorber l'oxigène, et dans l'accès libre de l'air, on a toutes les conditions nécessaires à son érémacausie, c'est-à-dire à sa combustion lente. Or, on sait que la présence de l'oxigène et du gluten soluble sont également les conditions de l'acétification de l'alcool; mais ce ne sont pas les seules, et il faut en outre l'influence d'une température tant soit peu élevée, pour que l'alcool éprouve cette combustion lente. Ainsi, en excluant l'intervention de la chaleur, on entrave la combustion de l'alcool, et le gluten seul se combine alors avec l'oxigène de l'air. Cette propriété manque à l'alcool à une température basse, et pendant l'oxidation du gluten, l'alcool se trouve à côté de lui, dans le même état que le gluten à côté de l'acide sulfureux dans les vins soufrés. L'oxigène, qui, dans les vins non soufrés, se serait combiné avec le gluten et l'alcool en même temps, ne s'empare ni de l'un ni de l'autre dans les vins qui ont été soumis au soufrage; mais il se combine avec l'acide sulfureux, pour le convertir en acide sulfurique.

L'action à laquelle on a donné le nom de *fermentation avec dépôt*, n'est donc autre chose qu'une métamorphose simultanée de putréfaction et de combustion lente; le sucre et la lie s'y putréfient, et le gluten soluble s'y oxide, non pas aux dépens de l'oxigène de l'eau ou du sucre, mais aux dépens de l'oxigène de l'air, et se sépare à l'état insoluble.

Méthode d'Appert pour la conservation des aliments.— Cette méthode est basée sur le même principe que le procédé de la fermentation de la bière avec dépôt. Dans cette dernière opération, on sépare, par l'intermédiaire de l'air, toutes les matières putrescibles, à une température basse, à laquelle l'alcool ne peut pas s'oxider : en les éloignant ainsi, on diminue la tendance de la bière à s'aigrir, c'est-à-dire, à subir une métamorphose ultérieure. La même chose se pratique dans la méthode d'Appert; elle consiste à mettre l'oxigène en présence des légumes ou des mets qu'il s'agit de conserver, à une température élevée, où il y a bien combustion lente, mais non putréfaction, ni fermentation. Par l'éloignement de l'oxigène, après que la combustion lente est achevée, toutes les causes d'une altération ultérieure se trouvent écartées. Dans la fermentation de la bière avec dépôt, on enlève la matière qui *éprouve* la combustion, dans la méthode d'Appert, au contraire, celle qui la *produit*.

Considérations chimiques sur l'oxidation du gluten.

Nous avons déjà fait observer plus haut qu'il est incertain si le gluten dissous, en se transformant en ferment insoluble par l'action de l'oxigène, se combine directement avec l'oxigène; c'est-à-dire, si le ferment se distingue du gluten soluble simplement par une quantité d'oxigène

qu'il contiendrait en plus. C'est là, en effet, une question fort difficile à trancher, impossible même à résoudre par l'analyse.

Si l'on considère, par exemple, la manière dont se comportent l'alloxane et l'alloxantine; deux corps qui contiennent les mêmes éléments que le gluten, mais unis dans de tout autres proportions, on trouve que l'un dérive de l'autre par une simple absorption d'oxigène; ou, ce qui revient au même, que le second peut être transformé dans le premier par voie de réduction. Tous les deux renferment absolument les mêmes éléments, à 1 équivalent d'hydrogène près, qui se trouve dans l'alloxantine. Si l'on traite celle-ci par du chlore ou de l'acide nitrique, on la convertit en alloxane. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution d'alloxane, il y a dépôt de soufre et formation d'alloxantine.

Dans le premier cas, on peut admettre que l'hydrogène a été tout simplement enlevé, dans le second, qu'il a été de nouveau ajouté.

Cependant, l'interprétation prend une forme tout aussi simple, si l'on considère ces deux corps comme deux oxides d'un même radical, savoir: l'alloxane, comme une combinaison de 2 équivalents d'eau avec le corps $C_8\ N_4\ H_4\ O_8$, et l'alloxantine comme une combinaison de 3 équivalents d'eau avec le corps $C_8\ N_4\ H_4\ O_7$. Alors la transformation de l'alloxane en alloxantine aurait lieu de telle manière que les 8 atomes d'oxigène du premier oxide se réduiraient à 7; et réciproquement, l'alloxantine se changerait en alloxane, en absorbant 1 atome d'oxigène enlevé à l'acide nitrique.

Or, on connaît des oxides qui se combinent avec l'eau, et se comportent à peu près comme l'alloxane et l'alloxantine. Par contre, on ne connaît pas de combinaison hydrogénée qui forme des hydrates.

Dans les diverses variétés d'isatis et de nérium, dans le pastel, par exemple, on trouve une matière azotée qui ressemble au gluten sous bien des rapports, et qui se sépare à l'état d'indigo bleu, si l'on expose à l'action de l'air l'infusion aqueuse des feuilles desséchées de ces plantes. On ignore si l'indigo bleu insoluble est un oxide de l'indigo incolore et soluble, ou si ce dernier n'est pas plutôt la combinaison hydrogénée de l'indigo bleu. Tout ce qu'on sait, d'après les analyses de Dumas, c'est que ces deux corps renferment les mêmes éléments, à 1 équivalent d'hydrogène près, qui se trouve en plus dans l'indigo soluble.

Le gluten soluble pourrait donc être considéré comme une combinaison hydrogénée, qui, exposée à l'oxigène de l'air, dans des circonstances convenables, perdrait une certaine quantité d'hydrogène, et se transformerait ainsi en ferment insoluble; du moins, le dépôt de lie, dans les vins et les bières que l'on conserve, dépôt qui ne se forme qu'au contact de l'air, prouve jusqu'à l'évidence que l'oxigène est la cause première de la formation des produits insolubles.

Quelle que soit la forme que prenne ensuite l'oxigène, qu'il se combine directement avec le gluten, ou qu'il forme de l'eau avec une partie de son hydrogène, il est certain que les produits qui naissent au sein du liquide,

par suite de la transformation du gluten en ferment insoluble liquide, doivent présenter la même constitution.

Si l'on considère le gluten comme une combinaison hydrogénée, il est clair que, dans la fermentation du moût de vin et du moût de bière, son hydrogène est enlevé par l'oxigène, et que l'action est la même que celle de la transformation de l'alcool en aldéhyde.

Le contact de l'atmosphère étant empêché, il est évident que cet oxigène ne peut pas être enlevé aux éléments de l'air, ni à ceux de l'eau, car il n'est guère possible d'admettre que l'oxigène se sépare de l'hydrogène de l'eau pour reconstituer de l'eau avec l'hydrogène du gluten. Il faut donc que les éléments du sucre fournissent cet oxigène, c'est-à-dire que, par suite de la formation du ferment, une portion du sucre se décompose; mais cette décomposition n'est pas de la même espèce que celle qui résulte de la métamorphose immédiate du sucre en acide carbonique et alcool; ainsi une certaine portion de sucre ne donnera ni alcool ni acide carbonique, mais il naîtra de ses éléments des produits moins oxigénés.

Nous avons déjà signalé plus haut la formation de ces produits (p. XLII); ce sont eux qui causent cette grande différence dans la qualité des liqueurs fermentées, et notamment dans leur richesse en alcool.

Dans la fermentation ordinaire, le jus de raisins et le moût de bière ne fournissent point une quantité d'alcool correspondante à celle du du sucre qu'ils renferment, parce qu'une certaine quantité de ce sucre sert à l'oxidation du glûten et ne se métamorphose pas comme le reste. Mais une fois que le liquide est arrivé à la seconde période, la production de l'alcool doit être équivalente à la quantité de sucre qui se trouve en présence, ainsi que cela a lieu dans toutes les fermentations qui ne sont point accompagnées d'une formation, mais d'une disparition de levure. Il est bien constaté qu'à poids égaux le moût fournit dans la fermentation bavaroise 10 à 20 pour cent plus d'alcool que dans la fermentation ordinaire.

C'est un fait positif que, dans la fabrication de l'eau-de-vie de pommes de terre, où il ne se forme pas de levure, ou seulement une quantité correspondante à celle de l'orge germée qu'on a ajoutée au moût, on peut produire une quantité d'alcool et d'acide carbonique correspondant exactement à la quantité de carbone de la fécule employée. Mais, par contre, dans la fermentation des betteraves, il n'est guère possible de déterminer d'une manière rigoureuse, en partant du volume d'acide carbonique dégagé, la quantité de sucre qui y est contenue, car on obtient toujours moins d'acide carbonique que le sucre contenu dans le jus n'en fournit à l'état pur.

Observations sur la qualité des bières.

A quantités égales d'orge germée, la bière fabriquée à l'aide du procédé *avec dépôt* contient plus d'alcool et est plus capiteuse que celle qu'on obtient par le procédé ordinaire.

On attribue ordinairement le goût substantiel de la bière, préparée suivant la première méthode, à la présence d'une plus grande quantité d'acide carbonique, qui y serait retenue avec plus de force ; mais c'est à tort, car il est certain qu'après la fermentation les deux sortes de bières sont également saturées d'acide carbonique, et que, comme tous les liquides, elles retiennent sur le gaz qui se dégage, en leur sein, une quantité correspondant exactement à leur faculté dissolvante, c'est-à-dire à leur volume.

La température à laquelle la fermentation s'opère est d'une influence très marquée sur la quantité d'alcool qui se produit. Nous avons déjà eu l'occasion de faire remarquer que le suc des betteraves qu'on laisse fermenter entre 30 et 35° ne fournit pas d'alcool, et qu'à la place du sucre on trouve une substance moins oxigénée, la mannite, ainsi que de l'acide lactique provenant du mucilage. A mesure que la température s'abaisse, la fermentation de la mannite va en décroissant ; cependant, pour les sucs végétaux azotés, il n'est guère possible de fixer les conditions sous lesquelles la métamorphose du sucre s'accomplit seule sans être accompagnée d'une autre décomposition, qui en modifie les produits.

La fermentation de la bière *avec dépôt* démontre que, par l'action simultanée de l'oxigène de l'air et d'une température basse, la métamorphose du sucre s'opère d'une manière complète, car les vaisseaux où l'opération s'accomplit sont disposés de telle façon que l'oxigène de l'air peut rencontrer une assez grande surface pour transformer tout le gluten en ferment insoluble, et présenter ainsi au sucre une matière constamment en décomposition.

L'oxigénation du gluten dissous s'opère, mais celle de l'alcool produit demande une température plus élevée ; ce dernier ne subit pas l'érémacausie, c'est-à-dire l'acétification.

Au commencement de la fermentation du jus de raisins et du moût de bière, la quantité de matière qui se métamorphose est naturellement le plus grande. Tous les phénomènes qui l'accompagnent, le dégagement de gaz et l'élèvement de température, sont le plus actifs dans cette période, et à mesure que la décomposition avance, les indices extérieurs deviennent moins sensibles, sans toutefois disparaître complétement, avant que la métamorphose ait atteint son terme.

La décomposition lente et continue, qui succède au dégagement brusque et violent des gaz, porte le nom de *fermentation complémentaire* (en allemand *nachgaehrung*) ; dans le vin et la bière, elle dure jusqu'à ce que tout le sucre ait disparu, de sorte que la pesanteur spécifique des liquides diminue encore pendant plusieurs mois. Cette fermentation complémentaire est, dans la plupart des cas, une véritable fermentation avec dépôt ; en effet, par la décomposition progressive de la lie, le sucre, qui se trouve encore en dissolution, achève de se métamorphoser ; toutefois, si l'air est intercepté, cela n'entraîne pas la séparation complète des matières azotées à l'état insoluble.

Dans plusieurs états de la Confédération germanique, on a fort bien reconnu l'influence favorable qu'exerce sur la qualité des bières l'emploi d'un procédé rationnel pour faire fermenter le moût. Ainsi, dans le grand-duché de Hesse, on a proposé des prix considérables pour la fabrication de la bière d'après le procédé que l'on suit en Bavière. Ces prix se décernent aux brasseurs qui sont à même de prouver que leur produit s'est conservé pendant six mois dans les fûts sans s'aigrir. A l'époque où se firent les premiers essais, plusieurs milliers de tonneaux se détériorèrent, jusqu'à ce qu'enfin l'expérience conduisît à la découverte des véritables conditions, telles que la théorie les avait prévues et précisées.

Ni la richesse en alcool, ni le houblon, ni l'un et l'autre réunis, n'empêchent la bière de s'aigrir. En Angleterre on parvient, en sacrifiant les intérêts d'un capital immense, à préserver de l'acidification les bonnes sortes d'ale et de porter, en les laissant séjourner pendant plusieurs années dans des fûts énormes bien clos, dont le dessus est couvert de sable, et qui sont entièrement remplis. Ce procédé est identique avec le traitement que l'on fait subir aux vins pour qu'ils *déposent*. Il s'établit alors un léger courant d'air à travers les pores du bois; mais la quantité de matières azotées contenues dans le liquide est tellement grande par rapport à celle de l'oxigène qui se trouve en présence, que ce dernier ne peut pas agir sur l'alcool. Cependant la bière qui a été ainsi maniée ne se conserve pas plus de deux mois dans des futailles plus petites, où l'air a de l'accès.

Faire en sorte que la fermentation du moût de bière s'accomplisse à une température basse, qui empêche l'acétification de l'alcool, et que toutes les matières azotées s'en séparent parfaitement, par l'intermédiaire de l'oxigène de l'air et non pas aux dépens des éléments du sucre, voilà le secret des brasseurs de Bavière. C'est au mois de mars et d'octobre seulement que se fabrique la bière dans ce pays.

DE LA POURRITURE SÈCHE DES VÉGÉTAUX.

D'après les principes que j'ai exposés plus haut, concernant les phénomènes d'érémacausie (voir p. xxxi), il est facile de se rendre compte des altérations que les végétaux éprouvent en pourrissant, et d'en déduire l'influence que ces altérations exercent, sous tous les rapports, sur la croissance des plantes.

Dans la décomposition du ligneux, on a en effet trois modes d'action à considérer. Le premier se présente lorsque le ligneux est humide et se trouve exposé au contact de l'air libre; le second s'établit lorsque le ligneux est à l'abri de l'air; le troisième enfin a lieu lorsque le ligneux repose sous l'eau et qu'il rencontre des matières organiques en putréfaction.

Formation de l'ulmine ou du pourri. — Dans l'air sec ou sous l'eau, le ligneux se conserve, comme on le sait, pendant des siècles entiers, sans

s'altérer sensiblement ; mais, lorsqu'il est humide, on ne saurait le porter au contact de l'atmosphère sans qu'il se détériore immédiatement, et dans ce cas, comme on l'a déjà dit, il transforme, sans en changer le volume, l'oxigène ambiant en acide carbonique, et se convertit lui-même peu à peu en une matière brune, noire ou brun-jaunâtre, très peu cohérente, qui porte le nom de ***pourri***, ***d'humus*** ou d'***ulmine***.

Suivant les expériences de TH. DE SAUSSURE, 240 p. de copeaux de chêne secs ont transformé 10 pouces cubes d'oxigène en un volume égal d'acide carbonique, contenant 3 p. de carbone ; or, le poids des copeaux s'est trouvé diminué de 15 p. : il s'était donc séparé, en outre des éléments du bois, 12 p. d'eau.

L'acide carbonique, l'eau et le pourri sont par conséquent les produits de la *pourriture sèche* du bois (en allemand *verwesung*).

Nous avons admis que, dans cette décomposition, l'eau résulte de la combinaison de l'hydrogène du bois avec l'oxigène de l'atmosphère et que, pendant cette oxidation, du carbone et de l'oxigène se séparent des éléments du bois, sous forme d'acide carbonique. Plus haut, on a déjà dit que le ligneux pur renferme du carbone et les éléments de l'eau ; cependant l'ulmine n'est pas le résultat de la pourriture du ligneux seul, mais elle provient de la pourriture du bois qui, outre le ligneux, renferme encore quelques substances organiques étrangères, solubles ou insolubles. Ce sont elles qui modifient le rapport relatif des éléments des diverses espèces de bois, mais le ligneux, qu'elles accompagnent, est le même dans tous les végétaux. Ainsi, dans le bois de chêne, le rapport relatif des éléments est tout autre que dans le bois de hêtre, mais le ligneux qu'ils renferment est le même pour tous deux, et diffère par sa composition des substances accessoires.

Ces différences sont assez importantes pour qu'il faille en tenir compte dans les questions dont nous allons nous occuper, d'autant plus que la quantité de ces matières étrangères varie suivant les saisons.

D'après les analyses de GAY-LUSSAC et THÉNARD, faites avec beaucoup de soin, le bois de chêne, séché à 100° et purifié de toutes les matières solubles dans l'eau et l'alcool, renferme 52, 53 de carbone et 47, 47 d'hydrogène et d'oxigène dans la proportion de l'eau.

Or, nous avons vu plus haut que le bois humide se comporte dans le gaz oxigène absolument comme si son carbone se combinait directement avec cet oxigène et donnait naissance à de l'acide carbonique gazeux et à de l'ulmine (p. XXXIII). Si l'action de l'oxigène s'exerçait réellement sur le carbone de bois et seulement sur lui, de manière que le bois ne perdît que du carbone, on devrait nécessairement retrouver dans l'ulmine les éléments du bois, moins cette quantité de carbone, et l'on aurait alors, pour résultat final, une disparition complète du carbone et un résidu des éléments de l'eau.

Cependant, en poursuivant la pourriture du bois dans ses phases successives, on est surpris de trouver que le carbone de la matière solide res-

tante, au lieu de diminuer, s'accroît au contraire continuellement, ce qui prouve que la transformation du bois en ulmine est non seulement la conséquence d'un dégagement d'acide carbonique, mais en outre celle d'une séparation simultanée des éléments de l'eau.

L'analyse a en effet démontré que le bois de chêne pourri * renferme en 100 parties : 53,56 carbone, 46,44 hydrogène et oxigène dans les proportions de l'eau **.

Un autre échantillon a présenté la composition suivante *** : 56,211 carbone, 43,789 eau.

Ces faits prouvent, d'une manière irrécusable, l'identité de la pourriture sèche du bois avec la combustion lente des autres substances hydrogénées. Cette combustion serait certainement bien singulière si le carbone du bois se combinait directement avec l'oxigène et que le corps en combinaison, au lieu de perdre ainsi successivement du carbone, en gagnât continuellement. L'hydrogène est évidemment le corps qui s'oxide aux dépens de l'air; l'acide carbonique provient des éléments du bois. Du reste, à la température ordinaire, le carbone ne se combine jamais, sous aucune condition, directement avec l'oxigène, pour former de l'acide carbonique.

Quelle que soit l'époque à laquelle on recueille le bois pourri pour l'analyser, il est évident que les éléments qu'il renferme doivent toujours pouvoir être exprimés par des équivalents. Les formules suivantes démontrent ce fait :

Bois de chêne,	d'après Gay-Lussac et Thénard	$C_{36}\ H_{44}\ O_{22}$ ****.
Id.	pourri, suivant Meyer	$C_{35}\ H_{40}\ O_{20}$ *****.
Id.	pourri, selon Will	$C_{34}\ H_{36}\ O_{18}$ ******.

Il est aisé de remarquer que, pour deux équivalents d'hydrogène qui se sont oxidés, il s'est séparé chaque fois des autres éléments 2 atomes d'oxigène et 1 atome de carbone.

Substances qui entravent ou qui favorisent la pourriture sèche. — Outre les conditions ordinaires, la fibre du bois exige beaucoup de temps pour que sa pourriture s'accomplisse; sa décomposition est beaucoup accélérée par une température élevée et l'accès libre de l'air; elle est au contraire ralentie ou entravée par l'absence de l'humidité et par le contact d'une atmosphère d'acide carbonique qui, en environnant ses particules li-

* On l'avait recueilli dans l'intérieur d'un tronc creux; il était brun chocolat, assez riable, et présentait encore parfaitemeut la texture du bois.

** 0,522 gr. de substance ont donné 0,247 gr. d'eau et 1,0075 d'acide carbonique. 100 parties ont laissé 1,45 p. de cendres.

*** Cet échantillon provenait d'un autre chêne; il était brun clair et très friable.

**** Le calcul a donné 52,5 carbone et 47,5 eau.

***** Suivant le calcul, 54 carbone et 46 eau.

****** Le calcul a donné 56 carbone et 44 eau.

gneuses, les empêche ainsi de rencontrer l'oxigène. L'acide sulfureux et toutes les matières antiseptiques arrêtent également la pourriture de la fibre ligneuse. De même, le sublimé corrosif, qui s'oppose parfaitement à la corruption de toutes les matières animales et végétales, même des plus altérables, est un moyen fort efficace de préserver de la pourriture le bois des chantiers, qui se trouve alternativement exposé à l'influence de l'humidité et de l'air.

Tandis que les corps que l'on vient de nommer entravent la pourriture des matières végétales, il en est d'autres au contraire qui la favorisent; ce sont particulièrement les alcalis et les terres alcalines. Ces corps sont capables de provoquer l'absorption de l'oxigène dans des substances qui, à elles seules, n'en absorberaient pas, telles que l'alcool, l'acide gallique, le tannin, les matières colorantes végétales, etc. (voir, p. xxxii et xxxiii), et d'entraîner par là la décomposition de ces substances. Les acides ne produisent pas le même effet; ils sont capables de ralentir et même d'entraver la pourriture, et en cela ils se comportent donc à peu près comme le sublimé corrosif.

Dans un sol argileux, bien ferme, l'une des conditions nécessaires à la pourriture des matières végétales qu'il contient, à savoir, l'humidité, se maintient le plus longtemps, tandis que la rencontre de l'air est interceptée par la consistance du terrain. Au contraire, dans un sol sablonneux et humide, et mieux encore dans un terrain composé à la fois de calcaire et de sable, la pourriture procède le plus rapidement par suite du contact des matières végétales avec la chaux.

Nature chimique de la pourriture sèche. — Si l'on considère l'état, que le bois pourri présente au bout d'un temps fort long, et que l'on s'arrête un moment à la condition de son altération, c'est-à-dire à l'enlèvement progressif de son hydrogène et à la séparation simultanée de son oxigène, sous forme d'acide carbonique, il devient manifeste que, en retranchant de la formule du bois $C_{36}\ H_{44}\ O_{22}$, 22 équivalents d'oxigène et 11 équivalents de carbone, et en se représentant les 22 atomes (11 équivalents) d'hydrogène comme ayant été oxidés par l'air et séparés à l'état d'eau, on doit trouver qu'il reste finalement, de 1 atome de bois de chêne, 25 atomes de carbone à l'état pur, ce qui revient à dire que de 100 parties de bois de chêne renfermant 52,5 de carbone, il reste 37 parties de carbone pur, qui, n'ayant pas la faculté de s'oxider à la température ordinaire, se conserveront sans altération.

Dans la pourriture du bois qui a lieu dans les conditions ordinaires, on n'arrive pas à ce résultat final, et cela parce qu'avec l'accroissement du carbone dans le pourri restant, ainsi avec sa masse, s'accroît également, comme dans toutes les décompositions de cette espèce, l'affinité de ce carbone pour l'hydrogène qui reste encore en combinaison, de manière qu'enfin l'affinité de l'oxigène pour cet hydrogène et celle du carbone pour ce dernier, se font réciproquement équilibre. On sait, en effet, que plus un bois est avancé dans sa pourriture, moins il est propre à brûler avec flamme,

c'est-à-dire à former, par l'échauffement, des carbures d'hydrogène gazeux; ce qui prouve évidemment que l'hydrogène, constaté par l'analyse, ne s'y trouve plus sous la même forme que dans le bois.

Dans le bois de chêne pourri on rencontre plus de carbone que dans le bois sain, et l'oxigène et l'hydrogène dans les mêmes rapports que dans celui-ci. Au premier abord on pourrait croire que, par l'augmentation du carbone, le chêne pourri devrait fournir une flamme plus lumineuse et plus carbonée; mais il brûle au contraire comme du charbon bien divisé, absolument comme s'il ne contenait plus d'hydrogène. Dans la vie commune, où l'on apprécie la valeur du bois comme combustible, suivant sa faculté de brûler avec flamme, le bois taré ou pourri est par conséquent bien moins estimé que le bois sain.

On ne saurait exprimer l'hydrogène, que le bois pourri renferme sous une forme autre que sous celle de l'eau, car elle seule rend suffisamment compte de ses propriétés.

Que l'on se représente en état de pourriture un liquide à la fois riche en carbone et en hydrogène; il est clair que, de la même manière que la naphtaline, la plus carbonée des matières cristallisées, se produit par la combustion partielle de l'hydrogène de certains carbures d'hydrogène gazeux, on devra obtenir avec ce liquide une substance de plus en plus carbonée, qui, arrivée au dernier terme de la pourriture, déposera du carbone en nature et même à l'état cristallin.

Formation des diamants, des résines fossiles, etc. — De toutes les expériences que la science a acquises, il n'en est aucune qui, aussi bien que la pourriture (l'érémacausie) des matières organiques, puisse fournir la clef de la formation des diamants et d'autres substances carbonées qu'on rencontre dans la nature. On sait, en effet, d'une manière positive, que les diamants ne sont pas d'origine ignée, car la température élevée et la présence de l'oxigène sont incompatibles avec la combustibilité du carbone dont ils se composent; on peut au contraire alléguer des raisons concluantes en faveur de la production des diamants par voie humide, et tout porte à faire admettre qu'ils se sont véritablement formés au sein d'un liquide. Les phénomènes de pourriture (d'érémacausie) peuvent donner à cet égard des éclaircissements satisfaisants. L'ambre jaune ou succin, les résines fossiles et l'acide mellitique accompagnent ordinairement les végétaux qui ont subi la pourriture; on les rencontre dans les lignites, et ils se sont formés évidemment, d'une manière analogue, par la décomposition de certaines substances qui se trouvaient dans la plante vivante sous une tout autre forme; ils se distinguent tous par une quantité d'hydrogène extrêmement petite par rapport à celle des autres éléments. L'acide mellitique renferme le carbone et l'oxigène dans la même proportion que l'acide succinique, qui ne diffère de l'acide acétique que par la quantité d'hydrogène.

Du terreau. — Sous le nom de *terreau*, on désigne un mélange de matières minérales désagrégées, et de débris de substances végétales et animales. D'après les caractères qu'il présente, on peut le considérer

comme de la terre, à laquelle se trouve mélangé du pourri dans un état d'extrême division.

La manière dont le terreau agit sur l'air a été éclaircie par les expériences d'Ingenhouse et de Th. de Saussure.

Dans un vase rempli d'air, le terreau humecté d'eau enlève à l'air, bien plus rapidement encore que le bois pourri, tout l'oxigène, et le remplace par un même volume d'acide carbonique. Si l'on éloigne ensuite l'acide carbonique qui s'est formé et qu'on renouvelle l'air, la même transformation continue.

L'eau froide dissout environ 1/10,000 du poids du terreau; la solution est incolore et limpide, et donne par l'évaporation un résidu renfermant du sel marin, des traces de sulfate de chaux et de la potasse, noircissant momentanément par la calcination.

L'eau bouillante, en agissant sur le terreau, se colore en jaune ou brun jaunâtre; la solution se décolore à l'air, en absorbant de l'oxigène et produisant un dépôt noir, léger. Si l'on évapore la solution colorée, elle donne un résidu qui noircit par la calcination et laisse une masse, d'où l'eau extrait du carbonate de potasse.

Si l'on traite le terreau par une solution de potasse, on obtient un liquide noir, qui peut être mélangé avec l'acide acétique sans se troubler. L'acide sulfurique étendu en précipite des flocons noir-brunâtre, légers, qui, par les lavages, ne peuvent être que difficilement purifiés de l'acide adhérent. Si l'on porte le précipité encore humide sous une cloche remplie d'oxigène, le gaz en est rapidement absorbé; la même chose a lieu lorsqu'on déssèche le précipité à l'air. Si l'on en chasse toute l'humidité à la température ordinaire, la masse perd entièrement la propriété de se dissoudre dans l'eau, et même les alcalis n'en dissolvent alors qu'une quantité peu sensible.

D'après cela, il est évident que l'eau bouillante extrait du terreau une substance, dont la solubilité est due à la présence des sels alcalins dans les débris végétaux. Cette substance est un produit de la pourriture incomplète du ligneux; sous le rapport de sa composition, elle se trouve placée entre le ligneux et le pourri proprement dit, et se transforme dans ce dernier corps, lorsque, à l'état humide, on l'expose à l'air.

DE LA POURRITURE HUMIDE DES VÉGÉTAUX.

On appelle *pourriture humide* (en allemand *vermoderung*) la décomposition que le bois, le ligneux, enfin toutes les matières végétales éprouvent sous l'inflence de l'eau, si l'air n'y a pas de libre accès.

Des questions fort intéressantes se rattachent à ces phénomènes, celles surtout de la formation des lignites et des houilles: ces débris de la végétation antédiluvienne méritent à un haut point notre attention. La constitution de ces matières prouve qu'elles sont les produits des actions

qu'on désigne sous le nom de putréfaction et d'érémacausie (combustion lente). Par l'analyse, il est facile de déterminer la manière dont leurs parties constituantes se sont modifiées, en admettant toutefois que leur masse principale était du ligneux.

Pour bien saisir la production des lignites et des houilles, il est nécessaire de considérer d'abord l'altération particulière que le ligneux éprouve en présence de l'humidité et à l'abri complet ou presque complet de l'air.

Pourriture humide du ligneux. — On sait que le ligneux pur, le linge par exemple, humecté d'eau, se décompose peu à peu, en dégageant beaucoup de chaleur, et laisse enfin une masse tendre, qui n'a presque plus de cohérence. C'est là la substance qui, avant qu'on connût l'action blanchissante du chlore, servait à la fabrication du papier; si on l'entasse par couches, on remarque, pendant qu'elle s'échauffe, le dégagement d'un gaz, en même temps qu'elle éprouve une diminution de poids qui s'élève de 18 à 25 pour cent. De même, lorsqu'on abandonne des copeaux de bois humides dans un vase clos, ils continuent de dégager de l'acide carbonique, comme si l'air avait encore de l'accès, de manière qu'il s'établit ainsi une véritable putréfaction. Le bois blanchit alors, perd sa cohérence et se transforme enfin en une substance très friable.

Le bois pourri et blanc qu'on rencontre dans l'intérieur des troncs d'arbres dépéris qui se trouvaient au contact de l'eau, doit son origine à la même décomposition.

Un échantillon de bois de chêne, ainsi pourri, séché à 100°, a donné par l'analyse les résultats suivants :

Carbone	=	47,11	—	48,14
Hydrogène	=	6,31	—	6,06
Oxigène	=	45,41	—	44,43
Cendres	=	1,27	—	1,37
		100,00	—	100,00

Si l'on exprime ces nombres en proportions atomiques et qu'on les compare avec l'analyse du bois de chêne de Gay-Lussac et Thénard, on voit qu'une certaine quantité de carbone s'est séparée des éléments du bois, tandis que la quantité d'hydrogène s'est accrue. Ces nombres s'accordent assez bien avec la formule $C_{35}\ H_{54}\ O_{24}$ *.

Les éléments de l'eau sont évidemment entrés dans a composition du bois avec une certaine quantité d'oxigène de l'air, tandis que les élément de l'acide carbonique s'en sont séparés.

Si l'on ajoute à la composition du ligneux de chêne, les éléments d 5 atomes d'eau et de 3 atomes d'oxigène, et qu'on en retranche 6 atomes

* Exprimée en centièmes, elle donne 47,9 carbone, 6,1 hydrogène et 46 oxigène.

d'acide carbonique, on obtient exactement la formule du pourri blanc; en effet, on trouve :

Bois de chêne	$C_{36}\ H_{44}\ O_{22}$
plus 5 atomes d'eau	$H_{10}\ O_5$
et 3 atomes d'oxigène	O_3
donnent	$C_{36}\ H_{54}\ O_{30}$
En en déduisant	
3 atomes d'acide carbonique	$C_3 \quad O_6$
on a	$C_{33}\ H_{54}\ O_{24}$.

La pourriture humide est donc un phénomène complexe; elle tient à la fois de la putréfaction proprement dite et de l'érémacausie, par la part qu'y prennent simultanément l'oxigène de l'air et les éléments de l'eau. Elle se modifie naturellement, suivant que l'accès de l'air est plus ou moins intercepté, et c'est aussi cette circonstance qui fait varier la composition du pourri blanc.

Le bois de hêtre, ainsi pourri, a donné par l'analyse :

47,67	carbone
5,67	hydrogène
26,66	oxigène
100,00	

composition qui correspond à la formule $C_{33}\ H_{30}\ O_{24}$.

La décomposition du bois se manifeste donc sous deux formes différentes; suivant que l'accès de l'air est libre ou entravé, il éprouve la pourriture sèche ou la pourriture humide. Dans l'un et l'autre cas, il se produit de l'acide carbonique, et, dans la pourriture humide, une certaine quantité d'eau entre en combinaison chimique. Il est très probable que dans ce dernier cas, comme dans tous les phénomènes de putréfaction, l'oxigène de l'eau a pris part à la formation de l'acide carbonique.

Formation des lignites. — Les lignites se sont nécessairement formés par une espèce de pourriture analogue à celle que nous venons de développer.

Il est difficile de trouver un lignite qui soit propre à l'analyse, car ils sont ordinairement imprégnés de matières résineuses ou terreuses, qui modifient ainsi considérablement la composition des parties ligneuses.

De toutes les espèces de lignites, celles que l'on rencontre dans la Wetterau, et qui s'y trouvent en bancs extrêmement puissants, se distinguent par la netteté de leur texture végétale, et par le défaut de matières bitumineuses. Pour l'analyse suivante, on a choisi un échantillon

dans lequel on pouvait très bien compter encore les couches annulaires; le lignite, d'où il provient, s'exploite dans les environs de Laubach. 100 parties contenaient :

Carbone	57,28
Hydrogène	6,03
Oxigène	5 ,10
Cendres	0,59
	100,00

La grande quantité de carbone que ce lignite contient, par rapport à celle de l'oxigène, est bien frappante, et il est clair qu'il s'est séparé une certaine quantité d'oxigène du bois qui a servi à sa formation.

Cette analyse s'exprime exactement par les proportions atomiques C_{33} H_{42} O_{16}, d'après lesquelles il aurait fallu obtenir 57,5 carbone et 5,98 hydrogène. Si l'on compare cette formule avec celle du bois de chêne, on doit en conclure que le lignite s'est formé évidemment du ligneux, de telle manière que 1 équivalent d'hydrogène et les éléments de 3 atomes d'acide carbonique s'en sont séparés, car :

1 atome de bois	C_{36} H_{44} O_{22}
moins	C_{3} H_{2} O_{6}
donne	C_{33} H_{42} O_{16}

Tous les lignites, quelles que soient les localités d'où ils proviennent, renferment plus d'hydrogène que le bois, et moins d'oxigène qu'il n'en faut pour former de l'eau avec cet hydrogène. Tous se sont donc formés par un seul et même mode de décomposition. L'hydrogène du bois y est resté tel qu'il était, ou bien il s'est accru d'une certaine quantité venue du dehors.

Voici l'analyse d'un lignite qui se rencontre près de Ringkuhl, dans les environs de Cassel, et dans lequel on ne remarque que rarement des parties ayant conservé la structure du bois. Séché à 100°, il a donné :

Carbone	=	62,60	—	63,80
Hydrogène	=	5,02	—	4,80
Oxigène	=	26,52	—	25,44
		94,14	—	94,04
Cendres	=	5,86	—	5,96
		100,00	—	100,00

Les nombres précédents s'expriment très bien par la formule C_{32} H_{30} O_{9}, ou par les parties constituantes du bois dont se seraient séparés les

éléments de l'acide carbonique et de l'eau, et 2 équivalents d'hydrogène. Effectivement on a :

$$
\begin{array}{ll}
 & C_{36}\ H_{44}\ O_{22} = \text{bois} \\
\text{moins} & C^{4}\ H_{14}\ O_{13} = \text{4 atomes d'acide carbonique} + \\
 & \qquad \text{5 atomes d'eau} + \text{4 atomes d'hydrogène.} \\
\hline
\text{égal à} & C_{32}\ H_{30}\ O_{9}
\end{array}
$$

Ces formules nous portent à croire que les lignites se sont produits dans des circonstances d'où l'air était exclu. En effet, le lignite de Laubach, que nous avons analysé, se trouve couvert par un dyke de basalte, qui intercepte entièrement l'accès de l'atmosphère. Celui de Ringkuhl, dont nous venons également de citer l'analyse, avait été pris dans l'étage inférieur du banc, ayant une épaisseur de 90 à 120 pieds.

Dans la formation des lignites, les éléments de l'acide carbonique se sont donc séparés du bois, soit seuls, soit simultanément avec une certaine quantité d'eau; il est possible que la température et la pression sous lesquelles la décomposition s'est effectuée aient amené cette différence dans le mode de décomposition; du moins, un morceau de bois qui présentait entièrement l'aspect et la texture du lignite de Laubach, et que j'avais fait séjourner pendant plusieurs semaines dans la chaudière d'une machine à vapeur, m'a donné une composition analogue à celle du lignite. L'altération s'était opérée dans l'eau, dont la température était de 150 à 160° et qui se trouvait sous le poids d'une pression correspondante; c'est à cette circonstance qu'il faut sans aucun doute attribuer la faible quantité de cendres que le bois a laissée après la combustion, et qui ne s'élevait qu'à 0,51 pour cent, ainsi à un peu moins que celles du lignite de Laubach. Les cendres végétales que Berthier a examinées s'étaient trouvées toutes, sans exception, en bien plus grande proportion.

Sources minérales acidules. — La décomposition particulière qu'ont subie les végétaux antédiluviens, et qui consiste en une séparation progressive d'acide carbonique, paraît encore continuer à une grande profondeur dans toutes les couches de lignites; du moins il est assez remarquable que depuis le mont Meissner, dans la Hesse électorale, jusque vers l'Eifel près de Coblentz, où les bancs de lignite sont très fréquents, on voit partout venir au jour des sources acidules. Ces sources prennent naissance aux endroits mêmes où les eaux douces, surgissant des étages inférieurs, rencontrent l'acide carbonique qui émane des parois latérales. Le fait est bien prouvé. Dans les environs des lignites de Salzhaussen, on remarquait, il y a quelques années, une excellente source acidule dont tous les habitants faisaient usage; on commit l'erreur de la garnir de grès et de murer ainsi les ouvertures latérales d'où se dégageait l'acide carbonique; et depuis ce moment, on n'obtint plus que de l'eau douce.

C'est également à une petite distance des lignites de Dorheim que prend naissance la source minérale de Schwalheim, si riche en acide car-

bonique. A l'occasion du récurage de la fontaine, M. Wilhelmi, inspecteur des salines, remarqua que l'acide carbonique se dégageait de canaux latéraux, tandis que la source, qui venait d'en bas, était de l'eau douce. M. Schapper, ingénieur en chef des mines de Nassau, fit la même observation lors du récurage de la célèbre fontaine de Fachingen.

D'après Bischof, il existe dans la contrée montagneuse et volcanique de l'Eifel des milliers de sources de *gaz acide carbonique* extrêmement pur. A une foule d'endroits, la sonde, arrivée à une profondeur de 30 à 40 pieds, donne issue à un courant d'acide carbonique, dont on fait même usage dans plusieurs localités pour fabriquer le blanc de céruse. D'après un calcul approximatif, fait par Bischof, la quantité de *carbone*, qui se mêle à l'air, sous forme d'acide carbonique, dans toutes les sources réunies de l'Eifel, s'élève par jour à plus de 50,000 kilogrammes. Dans les sources minérales proprement dites, l'air ne paraît pas avoir eu la moindre part à la formation de l'acide carbonique; car s'il en était ainsi et que l'acide carbonique fût réellement le résultat d'une combustion aux dépens de l'air, soit à une température basse, soit à une température élevée, il faudrait nécessairement que, la combustion étant même aussi complète que possible, l'acide carbonique fût toujours mélangé de 4/5 d'azote; mais le gaz que l'on peut recueillir ne renferme, au contraire, pas une trace d'azote. Les bulles qui traversent l'eau minérale, sans en être absorbées, et qui s'élèvent à la surface, se dissolvent jusqu'à un résidu inappréciable dans une lessive de potasse.

Les lignites de Dorheim et de Salzhaussen ont évidemment la même origine que celles de Laubach, qui se trouvent dans le voisinage, car, comme celles-ci, elles renferment exactement les éléments du ligneux moins une certaine quantité d'acide carbonique.

Cependant il faut ajouter que, dans les couches supérieures des lignites, l'air provoque continuellement une altération progressive, une véritable combustion lente, de sorte que les lignites perdent ainsi de l'hydrogène comme dans la pourriture sèche du bois. La manière dont ces lignites se comportent au feu, et la formation continue de l'acide carbonique dans les mines, confirment pleinement ce fait.

Les gaz qui menacent la vie des ouvriers, dans les mines de lignites, ne sont pas, comme dans les autres mines, inflammables et combustibles; mais dans toutes les circonstances, ils se composent seulement d'acide carbonique qui ne renferme que rarement un mélange de gaz combustible.

Les lignites de l'étage moyen des bancs qui se trouvent près de Ringkuhl ont donné par l'analyse 65,4 — 64,01 de carbone et 4,75 — 4,76 d'hydrogène *, ainsi, pour la même proportion de carbone, bien moins d'hydrogène que les lignites des étages inférieurs.

Les lignites et les houilles sont accompagnés de pyrite de fer ou de

* Ces analyses ont été faites au laboratoire de Giessen par M. Kuehnert de Cassel.

sulfure de zinc, que l'on voit se former encore aujourd'hui dans la putréfaction des matières végétales, toutes les fois que des sulfates s'y trouvent en présence de fer ou de zinc métallique. Il serait possible que l'oxigène des sulfates, qui se trouvait dans l'intérieur des couches de lignite, effectuât lui-même l'enlèvement de l'hydrogène qui manque dans les lignites et qui les distingue ainsi du bois d'où elles proviennent.

Formation des houilles.— D'après les analyses de REGNAULT et celles de RICHARDSON, on peut représenter la composition de la partie combustible du splint-coal de Newcastle et du cannel-coal de Lancashire par la formule $C_{24}\ H_{26}\ O$. Ces nombres, comparés avec la composition du ligneux, expriment exactement ce ligneux, dont se seraient séparés de l'acide carbonique et une certaine quantité de carbures d'hydrogène à l'état de gaz oléfiant, de gaz de marais ou d'huiles combustibles. En retranchant de la composition du ligneux 3 atomes de gaz des marais, 3 atomes d'eau et 9 atomes d'acide carbonique, on obtient la composition de ces deux charbons. En effet :

Composition du bois		$C_{36}\ H_{44}\ O_{22}$
moins 3 atomes de gaz des marais	$C_5\ H_{12}$	
3 atomes d'eau	$H_6\ O_3$	$C_{12}\ H_{18}\ O_{21}$
9 atomes d'acide carbonique	$C_9\ O_{18}$	
Reste pour la houille		$C_{24}\ H_{26}\ O$

Le gaz des marais est un corps qui accompagne toutes les houilles; d'autres renferment certaines huiles que l'on peut en séparer en les distillant avec de l'eau (REICHENBACH). Il est probable que le pétrole, par exemple, doit son origine à une décomposition semblable.

Le back-coal de Caresfield, près de Newcastle, renferme les éléments du cannel-coal, dont se sont séparés les éléments du gaz oléfiant $C_4\ H_8$*.

* Les gaz inflammables, qui se dégagent des fissures des houillères, consistent en un mélange variable de gaz des marais, de gaz oléfiant, d'azote et d'acide carbonique. Après le traitement par une lessive de potasse, BISCHOF trouva le gaz de trois différentes localités ainsi composé :

	Gaz d'une mine abandonnée à WELLESWEILER.	Du Gerhardsstollen près de LUISENTHAL.	De la mine de LICKWEGE dans le comté de Schaumbourg.
Gaz des marais	91,36	83,08	79,10
Gaz oléfiant	6,32	1,98	16,11
Azote	2,32	14,94	4,79

Le développement continuel de ces gaz prouve, d'une manière incontestable, que dans la houille même il existe une cause de décomposition qui tend à effectuer une séparation d'hydrogène sous forme de gaz ou de composés carburés ; arrivée à un certain terme, la houille doit être transformée en anthracite. Dans les mines de lignite, on observe au contraire une séparation d'oxigène sous forme d'acide carbonique. Le lignite doit donc s'approcher peu à peu de la composition de la houille.

La formule par laquelle nous avons exprimé la composition du bois ne doit pas être considérée comme en représentant la constitution, car le poids de son atome nous est entièrement inconnu. Comme expression empirique de l'analyse, elle nous a simplement servi à grouper autour d'un point commun toutes les métamorphoses dont le ligneux est susceptible. Cependant, bien que sous le rapport théorique l'exactitude de cette formule doive rester douteuse aussi longtemps que l'on ne connaîtra pas la constitution du ligneux lui-même, cela ne saurait aucunement modifier les considérations auxquelles nous nous sommes livré au sujet des altérations que le ligneux a dû nécessairement subir, pour se transformer en lignite ou en houille.

DES PARTIES CONSTITUANTES DES PLANTES.

Le *carbone* forme une partie essentielle de toutes les plantes et de tous leurs organes.

La masse principale de tous les végétaux se compose de combinaisons qui renferment du carbone et les éléments de l'eau, et cela dans les mêmes proportions que l'eau; tels sont le *ligneux*, la *fécule*, le *sucre* et la *gomme*. Dans une autre classe de composés carbonés, constituant certaines parties des plantes, on trouve les éléments de l'eau, plus une certaine quantité d'oxigène; elle comprend, à peu d'exceptions près, les nombreux *acides organiques* que l'on rencontre dans les végétaux.

Enfin une troisième classe embrasse des combinaisons de carbone et d'hydrogène qui, tantôt ne renferment pas d'oxigène, tantôt ne contiennent qu'une quantité d'oxigène moindre qu'il n'en faudrait pour former de l'eau avec l'hydrogène. On peut, par conséquent, les considérer comme des combinaisons de carbone avec les éléments de l'eau, plus une certaine quantité d'hydrogène. Les *huiles volatiles* et les *huiles grasses*, la *cire* et les *résines*, appartiennent à cette classe de combinaisons. Plusieurs d'entre elles jouent le rôle d'acides.

Les acides organiques proprement dits ne manquent dans aucune plante; ils constituent une partie des sucs végétaux et s'y trouvent presque toujours, à peu d'exceptions près, combinés à des oxides métalliques. Ces derniers se rencontrent donc dans presque tous les végétaux, et restent après leur incinération dans les cendres, où l'on peut les retrouver.

L'*azote* est un constituant de l'*albumine végétale* et du *gluten*. Dans les végétaux, on le rencontre, en outre, engagé dans certains acides, certains corps indifférents, ainsi que dans certaines combinaisons qui présentent toutes les propriétés des oxides métalliques et qui portent le nom de *bases végétales* ou d'*alcaloïdes*.

Sous le rapport du poids, l'azote forme la plus petite portion de la masse des plantes; cependant il ne manque dans aucune plante et se rencontre dans tous leurs organes. S'il ne fait pas précisément partie de la

constitution des organes, il se trouve néanmoins, en toutes circonstances, dans la sève dont ces organes sont imprégnés.

Le développement d'une plante dépend, d'après cela, soit de la présence d'une combinaison carbonée qui fournisse le carbone, soit de la présence d'une combinaison azotée qui offre l'azote; outre cela, les végétaux exigent pour se développer la présence de l'eau et de ses éléments, et d'un terrain qui renferme les matières inorganiques sans lesquelles les plantes ne sauraient exister.

De l'assimilation du carbone.

Les physiologistes considèrent comme principal aliment des plantes une certaine partie du terreau à laquelle on a donné le nom d'*humus* ou d'*ulmine*, que, d'après eux, la plante s'assimile et dont la présence est la condition essentielle de la conservation de l'espèce et de la propagation des races.

Cet humus est le produit de la putréfaction et de la combustion lente des végétaux ou de leurs parties.

Composition chimique de l'humus. — En chimie, on désigne sous le nom d'ulmine une matière brune, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans les alcalis, et que l'on obtient comme produit de la décomposition des substances végétales par l'action des acides ou des alcalis. Ce corps a reçu, en raison de la diversité de ses caractères extérieurs et de ses réactions chimiques, plusieurs dénominations, telles que *acide ulmique*, *humine*, *sacchulmine*, *acide sacchulmique*, *géine*, *acide géique*. On l'obtient en traitant la tourbe, la fibre ligneuse, la suie, les lignites, etc., par des alcalis, ou en décomposant le sucre, la fécule, la lactine, etc., par des acides, ou bien encore en mettant au contact de l'air des solutions alcalines d'acide gallique ou de tannin. Les modifications solubles dans les alcalis portent de préférence le nom d'*acide ulmique*, celles qui y sont insolubles s'appellent simplement *ulmine*. A en juger d'après le nom de ces matières, on serait tenté de les considérer comme identiques sous le rapport de la composition; mais on commettrait là une grande erreur, car le sucre, l'acide acétique et la colophane, par exemple, ne présentent pas plus de différence dans leur composition en centièmes.

L'acide ulmique que l'on obtient en traitant la sciure de bois par la potasse hydratée, renferme, d'après Péligot, 72 pour cent de carbone; celui qu'on retire de la tourbe et du lignite, d'après Sprengel, 58 pour cent; celui enfin qu'on produit avec le sucre et l'acide sulfurique étendu, suivant Malaguti, 57 pour cent; selon Stein, celui qu'on prépare avec le sucre ou l'amidon par l'action de l'acide hydrochlorique, 64 pour cent. Toutes ces analyses ont été répétées et contrôlées avec soin, et la quantité de carbone s'est trouvée confirmée pour chacune d'elles, de sorte que l'on ne saurait attribuer les différences qu'elles présentent au degré de perfection plus

ou moins grand du procédé d'analyse mis en pratique, ou même à l'habileté de l'expérimentateur.

D'après Malaguti, l'acide ulmique renferme l'hydrogène et l'oxigène par équivalents égaux, ainsi dans le même rapport que dans l'eau : d'après Sprengel, il y aurait moins d'hydrogène, et, selon Péligot, on y trouverait même, pour 14 équivalents d'hydrogène, seulement 6 équivalents d'oxigène, ainsi 8 équivalents d'hydrogène de plus qu'il n'en faudrait pour présenter la composition de l'eau.

Il est aisé de voir que les chimistes ont confondu sous un même nom tous les produits de la décomposition des matières organiques qui présentent une couleur brune ou brun-noir, et qu'ils les ont appelés ulmine ou acide ulmique, suivant qu'ils étaient solubles ou insolubles dans les alcalis. Mais il est clair que ces produits n'ont rien de commun entre eux, sous le rapport de leur composition ou du mode de leur formation.

Opinion des physiologistes sur l'influence de l'humus dans la nutrition des plantes. — On n'est donc pas du tout fondé à croire que l'un ou l'autre de ces produits se rencontre réellement dans la nature sous la forme et avec les propriétés que l'on attribue aux parties végétales du terreau ; on n'a pas l'ombre d'une preuve que l'un d'eux serve réellement d'aliment aux plantes, ou exerce la moindre influence sur leur développement. Les propriétés de l'ulmine et de l'acide ulmique des chimistes ont été attribuées par les physiologistes, on ne sait vraiment à quel titre, au corps qui est contenu dans le terreau et qui porte le même nom ; c'est à ces propriétés qu'ils ont rattaché des idées entièrement erronées sur le rôle que l'humus doit jouer dans la végétation.

L'opinion d'après laquelle l'humus du terreau serait absorbé par les racines des plantes et céderait son carbone pour leur servir d'aliment, est tellement répandue et arrêtée, qu'on a même jugé superflu d'en démontrer par des faits le mode d'action ; bien plus, ceux qui auraient été disposés à douter de la validité de cette hypothèse, ont regardé comme une preuve manifeste en sa faveur, la dissemblance qu'ils remarquaient dans la prospérité des mêmes plantes, cultivées dans des terrains que l'on savait différer sous le rapport de la richesse en humus.

Si l'on soumet cette opinion à un examen rigoureux, on reconnaît, de la manière la plus évidente, que l'acide ulmique, dans la forme sous laquelle il est contenu dans le sol, ne contribue en rien à la nutrition des plantes.

L'adhésion à ces vues erronées a empêché les savants, et il ne pouvait pas en être autrement, d'approfondir les phénomènes de la nutrition des plantes, et d'appliquer ainsi aux travaux de l'économie rurale des notions théoriques qui pussent leur servir de guide sûr et infaillible. Sans connaître à fond les substances nutritives des plantes et les sources d'où elles proviennent, on ne peut guère songer à perfectionner l'agriculture, la plus importante de toutes les industries ; et si, jusqu'à présent, rien de positif n'a été fait à cet égard, c'est certainement parce que la physiologie n'a pas

marché de pair avec la chimie moderne, et que celle-ci, par ses progrès immenses, l'a laissée loin derrière elle.

Réfutation de l'opinion des physiologistes.— Supposons maintenant, pour un moment, que l'humus des physiologistes présente réellement les propriétés que les chimistes ont reconnues au dépôt noir qui se produit lorsqu'on précipite une décoction alcaline de terreau ou de tourbe par un acide, et qui porte le nom d'acide ulmique.

Récemment précipité, cet acide est d'une consistance floconneuse; une partie s'en dissout dans 2500 parties d'eau. Il se combine avec les alcalis, la chaux et la magnésie, en formant avec eux des combinaisons qui se ressemblent sous le rapport de la solubilité (Sprengel).

Les physiologistes s'accordent à dire que l'humus acquiert, par l'intermédiaire de l'eau, la faculté d'être absorbé par les racines. Or, les chimistes ont trouvé que l'acide ulmique n'est soluble dans l'eau qu'autant qu'il n'a pas encore été séché, et perd entièrement sa solubilité une fois qu'il s'est desséché à l'air. Il devient également insoluble lorsque l'eau qu'il renferme se congèle (Sprengel).

Ainsi le froid de l'hiver et les chaleurs de l'été privent nécessairement l'acide ulmique de sa solubilité, et le rendent par conséquent impropre à l'assimilation; l'acide ulmique ne peut donc pas être absorbé par les plantes. Il est aisé de se convaincre de la justesse de cette assertion en traitant du terreau par de l'eau froide, car celle-ci n'en extrait pas même 1/100,000 de matières organiques solubles ; la dissolution est incolore et ne renferme que les sels provenant des eaux pluviales.

Berzélius a également trouvé que le bois de chêne pourri, qui cède aux alcalis une grande partie d'acide ulmique, ne cède à l'eau froide que des traces de matières solubles, et moi-même j'ai fait une observation semblable sur le bois de hêtre et le bois de sapin pourris.

L'état d'insolubilité de l'acide ulmique, et par conséquent son inaptitude à l'assimilation des plantes, n'a pas échappé à la sagacité des physiologistes ; aussi ont-ils admis, par cette raison, que la chaux et en général les alcalis que l'on rencontre dans les plantes, étaient les médiateurs de sa solubilité, et, partant, de son assimilation. Il est vrai que dans les divers terrains les alcalis et les terres alcalines se trouveraient en quantité suffisante pour former des combinaisons de cette espèce.

Rallions-nous maintenant à cette opinion, et admettons que l'acide ulmique soit réellement absorbé par la plante sous la forme de l'ulmate le plus riche en acide ulmique, savoir, de l'ulmate de chaux; calculons, d'après la quantité des bases contenues dans la cendre végétale, la quantité d'acide ulmique qui pourrait avoir été ainsi absorbée par la plante, et supposons enfin que la potasse, la soude, les oxides de fer et de manganèse aient pour l'acide ulmique la même capacité de saturation que la chaux.

Or, d'après les expériences de Berthier, 500 kilogrammes de bois de sapin sec ont donné 2 kilogrammes de cendres pures, non charbonneuses;

50 kilogrammes de cette cendre renfermaient en tout, déduction faite du chlorure de potassium et du sulfate de potasse, 26,5 kilogrammes d'oxides basiques, tels que la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'oxide de fer et l'oxide de manganèse.

De plus, 2500 mètres carrés de forêt donnent par an, terme moyen, 1325 kilogrammes de bois de sapin*, contenant en tout 2, 8 kilogrammes d'oxides métalliques basiques.

Enfin, d'après les expériences de MALAGUTI et de SPRENGEL, 0,5 kilogrammes de chaux se combinent avec 5,45 kilogrammes d'acide ulmique; les oxides salifiables avaient donc pu introduire dans les arbres 30,5 kilogrammes d'acide ulmique, lesquels, si nous admettons que l'acide renferme 58 pour cent de carbone, correspondent à 45,5 kilogrammes de bois sec. Mais ce dernier nombre diffère énormément de la quantité de bois que la même terre a donnée, savoir, de 1325 kilogrammes.

Voici encore un autre fait. Si l'on calcule, d'après la composition des cendres de la paille de froment, la quantité d'acide ulmique qui aurait été offerte à la plante par les oxides salifiables, on trouve, en tenant compte des chlorures et des sulfates qui y sont contenus, pour 2500 mètres carrés de terre, 28,75 kilogrammes d'acide ulmique, correspondant à 42,5 kilogrammes de ligneux. Or, la même surface produit, racines et graines non comprises, 890 kilogrammes de paille, possèdant la composition du ligneux. Au reste, l'opinion que les oxides métalliques renfermés dans la cendre du froment auraient contribué pour quelque chose à l'assimilation de l'acide ulmique, se détruit d'elle-même, si l'on songe que cette cendre ne contient pas de carbonates alcalins provenant de sels organiques, mais qu'on n'y trouve, au contraire, que des silicates alcalins. Si la potasse avait donc servi à dissoudre l'acide ulmique, comment la silice se serait-elle introduite dans la plante?

Dans les évaluations précédentes, on a supposé que les oxides métalliques, qui doivent avoir transmis l'acide ulmique dans la sève, ne s'en retournent plus dans le sol, et qu'ils s'arrêtent au contraire dans les parties nouvellement formées par l'accroissement des végétaux.

Nous allons maintenant calculer la quantité d'acide ulmique qui, dans les circonstances les plus favorables, pourrait être introduite dans la plante par l'intermédiaire de l'eau. A Erfurt, une des contrées les plus fertiles de l'Allemagne, il tombe, d'après SCHUEBLER, sur une surface de 1 pied carré, 17 livres et demie** de pluie pendant les mois d'avril, de mai, de juin et de juillet. Un arpent de 2500 mètres carrés reçoit par conséquent 350,000 kilogrammes d'eau de pluie.

Admettons que toute cette quantité d'eau soit absorbée par les racines d'une plante annuelle, qui se développe et fructifie dans l'espace de quatre

* Suivant l'indication de M. HEYER, professeur de sciences forestières à Giessen.

** 2 livres de Hesse équivalent à 1 kilogramme; 40,000 pieds carrés, même mesure, forment un arpent ou 2500 mètres carrés.

mois, de manière qu'après avoir été charriée dans les diverses parties de la plante, cette eau se vaporise toute à travers les feuilles. Supposons, en outre, que les eaux pluviales ne pénètrent dans les racines qu'après avoir été saturées préalablement par de l'ulmate de chaux, le sel le plus riche en acide ulmique. Or, les circonstances étant le plus favorables, il ne pourra être absorbé par les plantes, sur une surface de 2500 mètres carrés, que 150 kilogrammes d'acide ulmique, car 1 partie d'ulmate de chaux exige pour se dissoudre 2500 parties d'eau : donc 350,000 kilogrammes d'eau pourront en dissoudre 150 kilogrammes.

On sait de plus que dans un champ de la surface donnée, il croît, 1290 kilogrammes de blé (c'est-à-dire paille et graines, racines non comprises), ou bien 10,000 kilogrammes de betteraves (feuilles et radicelles non comprises). Il est aisé de voir que ces 150 kilogrammes d'acide ulmique ne suffiraient pas même pour rendre compte du carbone contenu dans les feuilles et les racines. Du reste, il est notoire qu'une partie seulement des eaux pluviales qui tombent sur la surface de la terre pénètre dans les plantes, et est rejetée au dehors par l'effet de l'évaporation, de sorte qu'en comparant la quantité réelle de carbone contenue dans la plante, avec celle que l'on pourrait supposer y avoir été transmise par l'acide ulmique, on obtient un résultat tellement inférieur par rapport à cette dernière, qu'on doit l'envisager comme nulle.

D'autres considérations d'un ordre plus élevé réfutent la théorie ordinaire sur l'influence de l'acide ulmique dans la végétation, d'une manière tellement décisive, qu'on a de la peine, en vérité, à comprendre comment une telle opinion a pu être émise.

Les diverses plantes que l'on cultive dans les champs et que nous recueillons, comme bois, foin, blé, etc., présentent des différences énormes sous le rapport de leur masse, mais non pas sous celui du carbone qu'elles contiennent, comme nous allons le voir.

Pour 2500 mètres carrés de forêts plantées dans un terrain moyen, il croît 1325 kilogrammes de chênes, de pins, de bouleaux, etc., séchés à l'air.

Une prairie de la même étendue fournit environ 1,250 kilogrammes de foin.

Un champ de la même étendue donne 9,000 à 10,000 kilogrammes de betteraves. Le même fournit 400 kilogrammes de seigle et 890 kilogrammes de paille, ainsi en tout 1290 kilogrammes.

100 parties de bois de sapin, séché à l'air, contiennent 38 parties de carbone; les 1325 kilogrammes de bois obtenus précédemment renferment donc 503,4 kilogrammes de carbone.

100 parties de foin *, séché à l'air, renferment 44,31 parties de carbone;

* 100 parties de foin, séchées à 100° et brûlées comme précédemment, ont donné 51,93 eau, 165,8 acide carbonique et 6,82 cendres, ce qui fait 45,87 carbone, 5,76 hydrogène, 31,55 oxigène et 6,82 cendres. Le foin séché à l'air renferme encore 11,2 pour cent d'eau. (WILL.)

les 1250 kilogrammes précédents contiennent donc 504 kilogrammes de carbone.

Les betteraves renferment 89 à 89,5 parties d'eau et 10,5 à 11 parties de matières solides, composées de 8 à 9 parties de sucre et de 2 à 2 1/2 parties de tissu cellulaire. Le sucre contient 42,4 pour cent, le tissu cellulaire 47 pour cent de carbone. 10,000 kilogrammes de betteraves renferment, d'après cela (en admettant que le sucre y soit pour 9 pour cent et le tissu cellulaire pour 2 pour cent), 378 kilogrammes de carbone faisant partie du sucre, et 90 kilogrammes de carbone constituant le tissu : total, 468 kilogrammes de carbone, non compris le carbone des feuilles.

50 kilogrammes de paille*, séchée à l'air, renferment 38 pour cent de carbone. Ainsi 890 kilogrammes de paille contiennent 378 kilogrammes de carbone. Dans 100 parties de blé se trouvent 43 parties de carbone, par conséquent, dans 400 kilogrammes, 172 kilogrammes ; cela fait ensemble 510 kilogrammes de carbone.

En résumé :

2500 m.	carrés	de forêt	prod.	503,5 kil.	de carbone.
—	—	de prairie	—	504	—
—	—	de terre à betteraves (feuilles non comprises)	—	468	—
—	—	de terre à céréales	—	510	—

De ces faits irrécusables il faut conclure que des *surfaces égales de terres propres à la culture produisent une quantité égale de carbone ;* cependant quelles différences énormes se présentent dans les conditions pour l'accroissement des plantes que l'on y cultive !

Une question se présente ici. Où l'herbe des prairies, le bois des forêts, prennent-ils leur carbone, puisqu'on ne leur amène pas d'engrais qui pourrait leur servir d'aliment ? D'où vient-il que ces terrains, au lieu de s'appauvrir, sous le rapport du carbone, s'améliorent, au contraire, d'année en année ?

Tous les ans on enlève aux forêts et aux prairies une certaine quantité de carbone, sous forme de bois ou de foin; et malgré cela on trouve que le sol devient plus riche en carbone et que la quantité d'ulmine y augmente.

On dit ordinairement que dans les terres où l'on a cultivé des céréales on remplace, par l'engrais, le carbone qu'on leur a enlevé à l'état d'herbe, de paille ou de graines; et pourtant ces terres ne produisent pas plus de

* 100 parties de paille, séchées à 100° et brûlées avec l'oxide de cuivre dans un courant d'oxigène, ont donne 46,37 de carbone, 6,68 d'hydrogène, 43,93 d'oxigène et 4,02 de cendres. La paille séchée à l'air perd, à la température de l'ébullition, 18 pour cent d'eau (Will.). Toutes les analyses citées dans cet ouvrage ont été faites au laboratoire de Giessen.

carbône que les prairies et les forêts, où on ne le remplace jamais. Serait-il vraiment raisonnable d'admettre que les lois de la nutrition des végétaux pussent être changées par la culture, et que pour les blés et les fourrages il existât d'autres sources de carbone que pour l'herbe et les arbres qui croissent dans les prés et les forêts ?

Certes, personne ne voudra contester l'influence de l'engrais sur le développement des plantes soumises à la culture; mais, ce qui est aussi positif, c'est que l'*engrais ne concourt pas à la production du carbone dans les plantes* et qu'il n'y exerce aucune action directe, car, comme nous venons de le démontrer par des faits, la quantité de carbone qui résulte des terrains engraissés n'est pas plus élevée que celle des terrains non engraissés. Du reste, la question du mode d'action de l'engrais n'a rien de commun avec le problème de l'origine du carbone dans les végétaux.

Puisque ce carbone ne provient pas du sol, il doit y avoir nécessairement une source qui le fournit, et cette source ne peut être que l'atmosphère.

De la véritable origine du carbone dans les plantes. — Lorsqu'on a voulu résoudre le problème de l'origine du carbone dans les végétaux, on ne s'est pas aperçu que cette question embrasse également celle de l'origine de l'humus.

D'après tout ce que nous savons, l'humus est un produit de la putréfaction et de la combustion lente des plantes ou des parties de plantes ; il ne peut donc pas exister d'humus originel, de terreau primitif, car avant l'humus il y avait des plantes. Où ces plantes ont-elles puisé leur carbone ? et, si c'est dans l'atmosphère, sous quelle forme le carbone est-il contenu dans l'atmosphère ? Voilà ce qu'il importe maintenant de discuter.

Ces deux questions embrassent deux des phénomènes les plus merveilleux de la nature, causes essentielles et effectives de la vie et de la conservation des plantes et des animaux, et dont l'action combinée et non interrompue se perpétue d'une manière admirable et persistera jusqu'à la fin des temps.

Constance de la quantité d'oxigène dans l'atmosphère. — L'une de ces questions se rapporte à la quantité constante de l'oxigène contenu dans l'air ; en effet, dans toutes les saisons et dans tous les climats, on y a trouvé 21 volumes pour cent d'oxigène, avec des différences si peu sensibles, qu'il faut nécessairement les attribuer à des erreurs d'observation. Quelque considérable que paraisse, d'après cela, la richesse de l'air en oxigène, la quantité en est pourtant restreinte à une proportion déterminée.

Il faut songer que, dans vingt-quatre heures, chaque homme corrompt, par l'effet de la respiration, 453 pieds cubes * d'air atmosphérique;

* 1,000 pouces cubes, mesure de Hesse, étant égaux à un pied cube et 64 pieds cubes = 1 mètre cube.

que 10 quintaux de carbone consument en brûlant 58,112 pieds cubes d'oxigène ; qu'une seule forge enlève à l'air des centaines de millions de pieds cubes d'oxigène; que dans une petite ville enfin, comme Giessen par exemple, on lui prend, seulement par la combustion du bois de chauffage, déjà plus de 1000 millions de pieds cubes. Il serait vraiment inconcevable, s'il n'existait pas de cause pour remplacer l'oxigène ainsi consumé, que, après des temps que l'on ose à peine calculer *, l'oxigène n'eût pas diminué dans l'atmosphère, et que dans les lacrymatoires de Pompéi, ensevelis sous les cendres du Vésuve il y a près de 1800 ans, l'air qui y est resté ne fût pas plus riche en oxigène que celui que nous respirons aujourd'hui. Comment se fait-il alors que cet oxigène offre une quantité qui ne varie jamais ?

Cette question est intimement liée à celle de savoir ce que devient l'acide carbonique qui se produit par la respiration des animaux et par la combustion des matières carbonées. Or, l'oxigène, en formant de l'acide carbonique, ne change pas de volume; de ces milliers de millions de pieds cubes d'oxigène contenus dans l'air, autant de millions de pieds cubes d'acide carbonique se sont donc formés et dispersés dans l'atmosphère.

Acide carbonique contenu dans l'atmosphère. — Par des expériences fort exactes, Th. de Saussure a trouvé que l'air atmosphérique renferme 0,000415 volumes pour cent d'acide carbonique (moyenne de trois années d'observation dans toutes les saisons). En tenant compte des erreurs d'observation qui ont dû nécessairement diminuer ce résultat, on peut admettre que l'air contient 1/1000 de son poids d'acide carbonique. Cette quantité varie suivant les saisons, mais elle reste constante pour des années différentes.

Aucun fait ne nous autorise à supposer que cette quantité fût autre, il y a cent ou mille ans. Si les quantités énormes d'acide carbonique qui s'écoulent tous les ans dans l'atmosphère ne disparaissaient pas par un effet quelconque, il faudrait nécessairement que la proportion en augmentât de plus en plus; bien au contraire, dans toutes les observations antérieures, le volume de l'acide carbonique de l'air se trouve indiqué comme étant de moitié, même dix fois plus fort, que le volume récemment observé. On pourrait donc tout au plus inférer de là que la quantité d'acide carbonique a diminué depuis.

* L'air contient, en maximum, $\frac{66}{100,000}$ d'acide carbonique et $\frac{21,000}{100,000}$. Un homme consomme, dans un an, 16,425 pieds cubes d'oxigène (dans un jour 45,000 pouces cubes, d'après Lavoisier, Séguin et Davy) ; mille millions d'hommes consomment par conséquent, dans un an, 16 billions, 425 mille millions de pieds cubes (1 pied cube = 1,000 pouces cubes), c'est-à-dire un millième de la quantité qui est contenue dans l'air sous forme d'acide carbonique. Dans 100 ans la proportion de l'acide carbonique devrait être double, et au bout de 503 mille ans, tout l'oxigène de l'air se trouverait consommé par les hommes seuls, et converti en acide carbonique. On n'a pas tenu compte, dans ce calcul, de l'oxigène enlevé par la respiration des animaux et par les phénomènes de combustion.

On conçoit aisément que les quantités d'acide carbonique et d'oxigène qui, durant des siècles, sont ainsi demeurées constantes, doivent avoir une certaine relation entre elles, c'est-à-dire qu'il doit exister deux causes, dont l'une empêche l'accumulation de l'acide carbonique en éloignant constamment celui qui est engendré, et dont l'autre supplée continuellement l'oxigène que l'air perd par les phénomènes de combustion, de putréfaction et de respiration. Or, ces deux causes se trouvent réunies en une seule dans *l'acte vital des plantes.*

Dans les pages précédentes, il a été démontré que le carbone des végétaux provient exclusivement de l'atmosphère. Puisque dans l'atmosphère ce carbone existe sous la forme d'acide carbonique, c'est-à-dire sous celle d'une combinaison oxigénée, il s'agit maintenant de faire voir ce que devient l'oxigène de cette combinaison, après que le carbone s'en est séparé.

Les principes qui constituent la masse essentielle des végétaux se composent, comme nous l'avons déjà dit, de carbone, plus les éléments de l'eau; *ces principes réunis renferment moins d'oxigène que l'acide carbonique.* Il est donc évident que les plantes, pour pouvoir s'approprier le carbone de l'acide carbonique, doivent posséder la faculté de décomposer cet acide carbonique, de manière à en séparer l'oxigène et à le rendre à l'atmosphère pendant que le carbone s'unit aux éléments de l'eau. Pour chaque volume d'acide carbonique dont le carbone est assimilé par le végétal, il faut que l'atmosphère reçoive un volume égal d'oxigène.

Décomposition de l'acide carbonique et émission de l'oxigène par les plantes.

Cette propriété remarquable des plantes se trouve démontrée par de nombreuses observations qui écartent toute espèce de doute à ce sujet. Tout le monde peut, par les moyens les plus simples, se convaincre que *les feuilles et les parties vertes de toutes les plantes absorbent de l'acide carbonique et exhalent un volume égal d'oxigène.* Elles possèdent encore cette faculté lors même qu'elles sont séparées de la plante; en effet, si dans cet état on les met dans une eau contenant de l'acide carbonique, et qu'on les expose aux rayons solaires, l'acide carbonique disparaît entièrement au bout de quelque temps. Lorsqu'on fait cette expérience sous une cloche remplie d'eau, il est aisé de recueillir et d'examiner le gaz oxigène qui a été mis en liberté. Dès que le dégagement de l'oxigène a cessé, on ne trouve plus d'acide carbonique dans la dissolution; si l'on y ajoute alors une nouvelle quantité d'acide carbonique, le dégagement d'oxigène recommence.

Dans une eau exempte d'acide carbonique, ou qui renferme un alcali, préservant cet acide de l'assimilation, les plantes n'émettent pas de gaz. Ces observations ont été faites d'abord par PRIESTLEY et SENNEBIER. Dans

une série d'expériences précises et rigoureuses, Th. de Saussure a démontré plus tard que la plante augmente de poids à mesure qu'elle dégage de l'oxigène et que l'acide carbonique se décompose. Cette augmentation de poids est plus forte que celle qui équivaudrait seulement à la quantité de carbone absorbé, ce qui prouve clairement que la plante s'assimile en même temps les éléments de l'eau.

C'est dans un but aussi sublime que sage que la vie des plantes et celle des animaux se trouvent intimement liées l'une à l'autre par des moyens d'une simplicité admirable. On peut se figurer une végétation riche et abondante se développant sans le concours de la vie animale; mais l'existence des animaux n'est pas aussi indépendante, elle tient au contraire essentiellement à la présence et à l'accroissement des plantes. Celles-ci fournissent non seulement à l'économie animale ses moyens de nutrition et de reproduction; non seulement elles éloignent de l'atmosphère les principes insalubres qui pourraient mettre en péril la vie des animaux, mais aussi ce sont elles seules qui élaborent les aliments nécessaires à la première fonction vitale, à la respiration. Les plantes sont une source intarissable de l'oxigène le plus pur; elles réparent incessamment les pertes que l'acte respiratoire fait éprouver à l'atmosphère.

Le résumé de ces faits est que les animaux expirent du carbone, et que les végétaux l'aspirent; ainsi le milieu dans lequel le phénomène s'accomplit, savoir, l'air, ne peut changer de composition.

On se demandera maintenant: Cette petite quantité d'acide carbonique que renferme l'air et qui en fait à peine 1 millième pour cent du poids, suffit-elle réellement à toute la végétation sur toute la surface de la terre? est-il bien possible que cette grande masse de carbone provienne de l'air?

Cette question est, de toutes, la plus facile à résoudre. On sait, en effet, que, sur chaque pied carré de la surface de la terre repose une colonne d'air pesant 1108, 33 kilogrammes; on connaît, en outre, le diamètre, et par conséquent la surface de la terre, et d'après cela on peut calculer avec la plus grande exactitude le poids de toute l'atmosphère. Or, la millième partie de ce poids, c'est de l'acide carbonique, qui renferme un peu plus de 27 pour cent de carbone: d'où il résulte que l'atmosphère renferme 1,500 billions de kilogrammes de carbone; quantité qui est bien plus élevée que le poids de toutes les plantes, les houilles et les lignites sur toute l'écorce du globe. Ainsi le carbone de l'atmosphère est plus que suffisant pour subvenir à la nutrition des plantes. La proportion de carbone de l'eau de mer est comparativement encore plus grande.

En supposant que la surface des feuilles et des parties végétales vertes, par lesquelles se fait l'absorption de l'acide carbonique, soit deux fois aussi grande que celle du sol où croît la plante, ce qui, pour les terres qui produisent le plus de carbone, telles que les forêts, les prairies et les champs de céréales, est bien au-dessous de la surface réellement active; en supposant en outre que, dans chaque seconde et pendant huit heures

par jour, cette surface (de 80,000 pieds carrés) enlève à l'air 0,00067 de son volume ou 1 millième de son poids, on trouve que les feuilles et les parties vertes absorbent en tout, dans l'espace de deux cents jours, 500 kilogrammes de carbone *.

On ne saurait admettre que pendant la vie des plantes leurs organes cessent un seul instant de fonctionner. Les racines et toutes les parties qui ont une semblable destination, absorbent constamment de l'eau et aspirent continuellement de l'acide carbonique; cette faculté est indépendante de la lumière solaire. Pendant le jour, l'acide carbonique se concentre dans l'ombre; pendant la nuit, il s'accumule dans toutes les parties de la plante, et ce n'est qu'au moment où celles-ci sont frappées par les rayons du soleil que l'assimilation du carbone s'établit et que l'oxigène commence à se dégager. Ce n'est qu'à l'époque où le germe perce la terre qu'il verdit peu à peu de haut en bas, et que commence alors la formation des matières ligneuses.

Sous les tropiques et sous l'équateur, et en général dans les climats chauds, où rarement un ciel nuageux empêche le soleil de frapper de ses rayons ardents la végétation abondante et vigoureuse, se trouvent les sources intarissables et éternelles du gaz oxigène. Dans la zone tempérée et dans les régions froides s'engendre en abondance l'acide carbonique qui nourrit les plantes des tropiques. Le même courant d'air qui, par l'effet de la rotation de la terre, s'étend depuis l'équateur jusqu'aux pôles, et vient nous apporter l'oxigène de la zone torride; le même courant, dis-je, par un mouvement rétrograde, nous enlève l'acide carbonique qui s'est accumulé pendant nos hivers et le transporte dans ces brûlants climats.

Les expériences de Th. de Saussure ont démontré que les couches supérieures de l'air sont plus riches en acide carbonique que les couches inférieures qui se trouvent en contact avec les plantes, et que la proportion d'acide carbonique dans l'air est plus considérable la nuit que le jour, où l'acide carbonique est absorbé et décomposé. Les plantes purifient l'air

* Le calcul suivant fait voir quelle grande quantité d'acide carbonique peut être enlevée à l'air dans un temps donné. Pour blanchir une petite chambre de 105 mètres carrés de surface (murs et plafond pris ensemble), on y a appliqué, dans l'espace de quatre jours, six couches de lait de chaux qui, par l'effet de l'acide carbonique de l'air, s'est bientôt carbonaté. D'après une détermination exacte, une surface d'un décimètre carré se trouvait couverte d'une couche de carbonate de chaux pesant 0,732 gr.; les 105 mètres dont se composait la chambre entière étaient donc couverts de 7686 gr. de carbonate de chaux, renfermant 4325,6 gr. d'acide carbonique. Or, en admettant 2 grammes pour le poids d'un décimètre cube d'acide carbonique (le poids exact en est de 1,97978 gr.), on trouve que la surface totale de la chambre a absorbé dans l'espace de quatre jours 2,163 mètres cubes d'acide carbonique.

Un arpent de terre de 2500 mètres carrés absorberait donc, par un traitement semblable, dans quatre jours, 51 et demi mètres cubes d'acide carbonique; dans deux cents jours, cela ferait 2575 mètres cubes ou bien 5150 kilogr. d'acide carbonique, ou bien 1498,5 kil. de carbone, ainsi trois fois plus que n'en absorbent réellement les feuilles et les plantes qui croîtraient dans cet arpent.

en ce qu'elles éloignent l'acide carbonique et renouvellent l'oxigène ; c'est cet oxigène qui alors profite tout d'abord à l'homme et aux animaux. Le mouvement de l'air, en sens horizontal, nous en ramène autant qu'il nous en enlève ; du reste, les courants effectués par les changements de température sont presque nuls en comparaison des déplacements d'air causés par les vents. Ainsi la culture améliore l'état sanitaire d'un pays ; sans elle les contrées les plus saines deviennent bientôt inhabitables.

Influence sur la végétation des substances ayant la même composition que les plantes. — L'assimilation du carbone, sans contredit la plus importante de toutes les fonctions vitales des végétaux, a pour conséquence une véritable génération d'oxigène. Or, aucune matière ne peut être considérée comme aliment des plantes, c'est-à-dire comme condition de leur développement, si sa composition est égale ou semblable à celle de ces plantes, car, de cette manière, elle ne pourrait pas remplir les fonctions assimilatrices.

Nous avons déjà fait voir que le ligneux en putréfaction, c'est-à-dire le pourri ou l'humus, renferme du carbone plus les éléments de l'eau, sans excès d'oxigène : sa composition diffère donc de celle du bois en ce qu'elle présente plus de carbone.

Les physiologistes n'ont pas eu de peine à expliquer la formation du ligneux par l'humus *, car, disent-ils, l'humus n'a besoin que de retenir de l'eau en combinaison chimique pour produire du ligneux, de la fécule ou du sucre. Or, les mêmes naturalistes par qui cette proposition a été avancée, ont fait l'expérience que le sucre, la fécule ou la gomme, en dissolution aqueuse, est absorbée par les racines et transmise dans toutes les parties des végétaux ; mais ces substances ne sont pas assimilées par eux, car elles ne peuvent contribuer ni à les nourrir ni à les développer. Cependant on peut à peine s'imaginer une forme qui soit plus convenable à l'assimilation que celle du sucre, de la gomme ou de la fécule, car ces corps contiennent tous les éléments du ligneux et presque dans les mêmes proportions. Malgré tout cela, ils ne nourrissent pas la plante.

L'idée que l'on s'est faite jusqu'à présent du mode d'action de l'humus a fait entièrement méconnaître les fonctions les plus importantes de l'économie végétale. L'analogie qu'on a voulu découvrir à toutes forces entre les fonctions vitales des plantes et celles des animaux est la source de toutes les erreurs dont les vues actuelles sont entachées. Les faits suivants prouvent combien notre assertion est juste.

Les matières telles que le sucre, la fécule, etc., qui renferment du carbone et les éléments de l'eau, sont des produits de la végétation ; les plantes ne vivent qu'autant qu'elles les produisent. La même chose doit se dire de l'humus, car, comme les matières précédentes, il est quelque-

* MEYEN, *Pflanzenphysiologie*. T. II, page 141.

fois un produit de l'économie. Ainsi SMITHSON, JAMECON et THOMSON ont trouvé que les exsudations noires que l'on observe sur certains arbres malades, tels que les ormes, les chênes, les châtaigniers sauvages, se composent d'acide ulmique combiné à un alcali. BERZÉLIUS a également trouvé des matières semblables dans la plupart des écorces d'arbres. D'après cela, peut-on admettre que des organes malades soient capables de produire les matières qui passent pour être les conditions vitales des mêmes plantes auxquelles appartiennent ces organes ?

D'où vient alors que dans les écrits de tous les botanistes et de tous les physiologistes on trouve révoquée en doute l'assimilation du carbone par l'entremise de l'atmosphère, et que la plupart des auteurs renient l'influence salutaire que les plantes exercent sur l'air atmosphérique ?

Manière dont les plantes se comportent la nuit.

Ces doutes ont pris naissance dans l'esprit des savants lorsqu'ils ont considéré la manière dont les végétaux se comportent en l'absence de la lumière, c'est-à-dire la nuit. En effet, INGENHOUSS a observé que les plantes vertes exhalent, dans l'obscurité, de l'acide carbonique, et, plus tard, DE SAUSSURE et GRISCHOW ont fait également des expériences qui prouvent que la nuit les plantes absorbent réellement de l'oxigène et exhalent de l'acide carbonique.

L'air qui entoure les plantes végétant dans l'obscurité diminue de volume ; il est clair que la quantité d'oxigène absorbé est alors plus grande que le volume de l'acide carbonique qui est rejeté, car sans cela il n'aurait pas pu y avoir de diminution dans le volume de l'air. Ces faits sont incontestables, mais la manière dont on les a interprétés est tellement fausse, qu'il n'y a que l'ignorance des rapports chimiques des plantes avec l'atmosphère dans laquelle elles vivent qui ait pu ainsi égarer les esprits.

On sait que l'azote, qui est d'une nature si indifférente, ainsi que l'hydrogène et une foule d'autres gaz, exerce sur les plantes vivantes une action particulière, le plus souvent pernicieuse. Conçoit-on qu'un des agents les plus puissants, que l'oxigène, soit sans effet sur une plante, lorsqu'il la rencontre vivante dans un état où un de ses actes d'assimilation se trouve arrêté ?

Ce qu'on peut affirmer, c'est que, par l'absence de la lumière, la décomposition de l'acide carbonique s'arrête, et qu'une action chimique s'établit alors, par suite de l'influence de l'oxigène de l'air sur les parties constituantes des feuilles, des fleurs et des fruits.

Cette action n'a rien de commun avec la vie des plantes, car dans la plante morte elle se présente absolument sous la même forme que dans la plante vivante. Si l'on connaît la composition des feuilles de différentes plantes, il est aisé de déterminer d'avance, d'une manière positive, lesquelles d'entre elles pendant la vie absorbent le plus d'oxigène dans l'obscurité. Ainsi les feuilles et les parties vertes de toutes les plantes qui ren-

ferment des huiles essentielles, ou en général des principes volatils et aromatiques qui se résinifient par l'absorption de l'oxigène, absorberont plus d'oxigène que celles qui en sont exemptes. D'autres enfin, dans le suc desquelles se trouvent des matières tannantes ou des substances riches en azote, absorberont plus d'oxigène que celles qui sont privées de ces principes. Les observations de Th. de Saussure sont décisives à cet égard. Ainsi, tandis que l'agavé (*agave americana*), dont les feuilles sont charnues, sans odeur ni saveur, n'absorbe dans l'obscurité et en 24 heures que 0,3 de son volume d'oxigène, les feuilles des conifères, qui sont si riches en huiles volatiles, en absorbent le décuple; celles de chêne (*quercus robur*), qui renferment beaucoup de tannin, absorbent 14 fois autant d'oxigène ; enfin les feuilles aromatiques du peuplier (*populus alba*) en absorbent 21 fois autant. La nature de cette action chimique ressort plus complétement encore, si l'on considère la manière dont se comportent les feuilles du *cotyledon calycina*, du *cacalia ficoïdes*, et d'autres encore, qui le matin sont acides comme l'oseille, sans saveur vers midi, et amères le soir. C'est que la nuit il s'y opère une oxigénation, une véritable acidification; tandis que le jour, et vers le soir surtout, il s'y établit une action désoxigénante; l'acide que ces plantes contiennent se transforme alors dans des matières qui renferment l'hydrogène et l'oxigène dans la même proportion que l'eau, ou encore moins d'oxigène. C'est à cette origine qu'il faut rapporter toutes les matières insipides ou amères contenues dans les plantes.

On pourrait même, d'après le temps plus ou moins long que les plantes exigent pour changer de couleur sous l'influence de l'air, déterminer d'une manière approximative les quantités d'oxigène qu'elles absorberont. Ainsi, celles qui conservent le plus longtemps leur couleur verte absorberont dans le même temps moins d'oxigène que d'autres dont les parties éprouvent une altération rapide. On trouve en effet que les feuilles du houx (*ilex aquifolium*), qui se distinguent par leur verdure persistante, absorbent 0,86 volumes d'oxigène dans le même temps où les feuilles du peuplier et du hêtre en absorbent, les unes 8 fois, les autres 9 fois et demie leur volume.

La manière dont se comportent les feuilles vertes du peuplier, du hêtre, du chêne et du houx, lorsqu'après les avoir séchées dans le vide à l'abri de la lumière et humectées d'eau, on les introduit dans une cloche graduée et remplie d'oxigène, confirme pleinement ce que nous venons d'avancer sur cette action chimique. En effet, toutes ces feuilles font diminuer le volume de l'oxigène contenu dans la cloche, et cela au fur et à mesure qu'elles changent de couleur. Cette diminution ne peut être attribuée qu'à une production d'oxides supérieurs, ou à l'oxidation de l'hydrogène, qui constitue certains principes des plantes. Les feuilles tombées, jaunes ou brunes, du chêne ou du peuplier, contiennent, les premières plus de tannin, les autres plus de principes aromatiques.

Absorption de l'oxigène par le bois. — La propriété qu'ont les

feuilles vertes d'absorber de l'oxigène appartient également au bois frais, qu'il provienne des branches ou de l'intérieur d'un tronc. Si, dans l'état humide, comme on le retire de l'arbre, on le réduit en copeaux ténus et qu'on le place sous une cloche avec de l'oxigène, on trouve toujours au commencement que le volume de ce gaz diminue. Le bois sec, qui a séjourné pendant un certain temps à l'atmosphère, transforme, après avoir été humecté, l'oxigène ambiant en acide carbonique, sans en changer le volume. Comme on voit, le bois vert absorbe donc plus d'oxigène que le bois sec.

MM. Petersen et Schoedler ont prouvé par des analyses élémentaires, exécutées avec soin sur vingt-quatre espèces différentes de bois, qu'elles contiennent toutes du carbone et les éléments de l'eau, plus un certain excès d'hydrogène. Le bois de chêne récemment séparé de l'arbre, et séché à 100°, contenait 49,432 carbone, 6,069 hydrogène et 44,499 oxigène. La quantité d'hydrogène qui est nécessaire pour former de l'eau avec 44,498 oxigène est 1/8 de cette quantité, c'est-à-dire 5,56; d'après cela, il est évident que le bois contient 1/12 plus d'hydrogène qu'il n'en correspond à ce rapport. Le bois des conifères (*pinus larix*, *abies* et *picea*) contient 1/7, le tilleul (*tilia europæa*) même 1/5 de plus d'hydrogène. Il est aisé de voir que la proportion d'hydrogène est dans un certain rapport avec le poids spécifique des bois; les espèces plus légères en contiennent plus que les espèces plus pesantes; le bois d'ébène (*diospyros ebenum*) renferme exactement les éléments de l'eau.

La différence dans la composition des diverses espèces de bois et la composition du ligneux repose incontestablement sur la présence des principes riches en hydrogène et pauvres en oxigène et en partie solubles, tels que les résines et d'autres matières dont l'hydrogène s'ajoute, dans l'analyse, à celui du ligneux.

Puisque, comme on l'a déjà fait voir, le bois de chêne pourri renferme du charbon plus les éléments de l'eau sans excès d'hydrogène, et qu'en pourrissant il n'altère pas le volume de l'air, il faut nécessairement qu'au commencement de la décomposition le rapport de ses éléments soit un autre. L'hydrogène, sur lequel l'action de l'oxigène se porte d'abord, fait partie de ces principes qui accompagnent le ligneux dans le bois.

La plupart des physiologistes rattachent l'émission nocturne de l'acide carbonique directement à l'absorption diurne de l'oxigène, et considèrent cette activité comme *la respiration des végétaux*, laquelle, comme chez les animaux, aurait pour conséquence une décarbonisation. Il n'y a peut-être pas d'opinion qui soit aussi peu fondée, aussi erronée que celle-là.

Émission d'acide carbonique par l'effet de la transpiration. — L'acide carbonique qui est absorbé par les feuilles, ou qui pénètre avec l'eau dans la plante par l'intermédiaire des spongioles, n'est plus décomposé une fois que la lumière diminue; il reste alors en dissolution dans la sève

dont les végétaux sont imprégnés. Dans chaque unité de temps, il s'évapore à travers les feuilles, en même temps que l'eau, une certaine quantité d'acide carbonique qui est proportionnée à la masse totale d'acide carbonique renfermée dans les feuilles.

Le sol sur lequel les plantes poussent avec vigueur renferme, comme condition essentielle de leur vitalité, une certaine quantité d'humidité; de même, jamais il ne manque d'acide carbonique, n'importe que cet acide provienne de l'atmosphère ou de la pourriture des végétaux. Toutes les eaux de fontaine, de source, de pluie renferment de l'acide carbonique. Or, il est de fait que dans aucune période de la vie les racines des plantes ne cessent d'avoir la faculté d'absorber de l'humidité, et, avec elle, de l'air et de l'acide carbonique. Puisqu'il en est ainsi, doit-on s'étonner que cet acide carbonique soit rendu à l'atmosphère avec l'eau qui transpire par la plante dès que la cause de la fixation du carbone, c'est-à-dire que la lumière vient à manquer?

Cette émission d'acide carbonique n'a pas plus de rapport avec l'assimilation que l'absorption de l'oxigène. Ces deux actes n'ont rien de commun entre eux; l'un est purement mécanique, l'autre purement chimique. Une mèche de coton que l'on enferme dans une lampe contenant un liquide saturé d'acide carbonique, se comporte entièrement comme une plante vivante pendant la nuit; elle aspire de l'eau et de l'acide carbonique par l'effet de la capillarité, et l'un et l'autre corps s'évaporent de nouveau en dehors de la mèche.

Les plantes qui végètent dans une terre humide, riche en ulmine, émettent plus d'acide carbonique pendant la nuit que d'autres dans un sol sec, toujours plus après la pluie que par un temps sec. Ces différences expliquent les contradictions nombreuses qui se trouvent dans les observations qu'on a faites sur les altérations de l'air par l'effet de plantes vivantes ou de branches coupées, à l'abri de la lumière ou à la clarté ordinaire du jour; contradictions qui ne valent pas la peine d'être discutées, car elles ne seraient pas de nature à répondre à la question.

Cependant, il existe encore d'autres preuves décisives que les plantes cèdent plus d'oxigène à l'air qu'elles n'en enlèvent en général, preuves qui, il est vrai, ne sont offertes avec certitude que par des plantes vivant sous l'eau. Ainsi, lorsqu'en hiver la surface des étangs et des fossés, dont le fond est couvert de verdure, se congèle de manière que l'eau liquide est entièrement séparée de l'atmosphère par une couche de glace transparente, on voit, pendant le jour, et principalement lorsque le soleil donne sur la glace, des globules d'air qui se détachent continuellement de l'extrémité des feuilles et des petites branches, et se rassemblent sous la glace en grosses bulles. Celles-ci sont de l'oxigène pur, dont la quantité augmente constamment; ni le jour, lorsque le ciel est couvert, ni la nuit, on ne peut la voir diminuer. Cet oxigène provient de l'acide carbonique qui se trouve dissous dans l'eau, et qui est toujours remplacé, à mesure que les plantes s'en sont emparées, par l'acide carbonique provenant

de la putréfaction progressive des débris végétaux. Il est évident que si ces plantes aspiraient de l'oxigène pendant la nuit, la quantité n'en pourrait pas être plus considérable que celle que l'eau environnante retient en dissolution, car l'oxigène séparé à l'état de gaz n'est plus absorbé.

La manière dont les plantes aquatiques se comportent ne saurait être une exception à la grande loi naturelle ; d'autant moins que les différences que présentent les plantes aériennes dans leur réaction sur l'atmosphère pendant la nuit, et qui, au premier abord, sembleraient nous autoriser à croire à une exception pareille, s'expliquent sans difficulté lorsqu'on les considère de plus près.

Causes des erreurs des physiologistes.

Il n'y a peut-être pas, dans les sciences naturelles, de vue qui ait en sa faveur autant de preuves décisives et rigoureuses que celle que nous nous efforçons d'établir. Comment s'expliquer alors qu'elle ait été méconnue dans toute son étendue par la plupart des physiologistes, considérée comme déjà réfutée par quelques-uns, et contestée par le plus grand nombre ? Cela tient à plusieurs causes que nous allons maintenant éclaircir.

D'abord en botanique tous les talents et toutes les forces se sont épuisés dans la recherche de la structure et de la forme extérieure des plantes, sans jamais consulter la physique et la chimie. Lorsqu'il s'est agi d'expliquer les phénomènes les plus simples, on a toujours négligé les expériences et les lois de ces deux sciences, qui seraient des moyens si puissants pour connaître la vérité. On les a négligées, parce qu'on n'a pas voulu prendre la peine de les étudier. Cependant la chimie offre d'immenses ressources pour l'examen de la constitution des organes ; mais on n'en a pas profité, parce que personne n'en a ressenti le besoin.

Chez les animaux, même chez ceux qu'on ne peut distinguer à l'œil nu, on connaît avec beaucoup de certitude les organes les plus importants, ainsi que les fonctions de ces organes ; dans la physiologie végétale, au contraire, on ne peut rien apercevoir, et une feuille reste toujours une feuille. Mais il est certain qu'une feuille qui élabore de l'essence de térébenthine ou de citron doit nécessairement avoir une autre constitution qu'une feuille qui produit de l'acide oxalique. La force vitale, dans ses diverses manifestations, exige pour chaque fonction un instrument propre, un organe particulier : ainsi, une branche de rosier qu'on a greffée sur un citronnier ne portera pas de citrons, mais des roses.

On a accumulé un nombre immense de notions diverses, mais les plus importantes sont précisément celles qu'on n'a pas essayé d'approfondir.

Une autre cause de la décadence de la physiologie, c'est que dans cette science on n'entend pas l'art de faire des recherches : il est vrai que cet art-là ne s'apprend que dans les laboratoires de chimie.

La nature nous parle un langage particulier, le langage des phéno-

mènes : elle répond à chacune des questions que nous lui adressons ; et ces questions, ce sont nos expériences.

Une expérience, c'est l'expression d'une idée ; si le phénomène qu'on produit répond à ce qu'on suppose, on est près de la vérité ; si le contraire arrive, cela prouve que la question a été mal posée et que l'idée que l'on s'est faite était erronée.

Contrôler les expériences d'une autre personne, c'est vérifier des vues pour lesquelles elle a fourni des preuves ; si l'examen que l'on entreprend à ce sujet donne seulement des résultats négatifs, et qu'à la place des notions qu'on réfute on ne mette pas des notions plus exactes, une telle réfutation est sans aucune valeur, car plus celui qui veut contrôler est mauvais expérimentateur, plus ses résultats seront contraires à ceux qu'il examine. En physiologie, on oublie trop qu'il ne s'agit pas de réfuter les expériences des autres et de prouver qu'elles sont erronées, mais que notre but à tous est la recherche de la vérité, et seulement de la vérité. C'est ce qu'on a méconnu, et voilà d'où provient ce fatras d'expériences faites au hasard sans aucune portée. Il est vraiment étonnant de voir combien de temps et d'efforts ont été sacrifiés, par tant de personnes à talents, et que dans tout cela on n'a eu d'autre but que celui de se contredire mutuellement et de se convaincre d'erreurs réciproques.

Ainsi, avec toute la bonne volonté et toute la conscience possibles, on a fait des expériences pour éprouver le pouvoir nutritif de l'acide carbonique ; et on a obtenu des résultats négatifs, des résultats entièrement en désaccord avec nos vues. Mais voyons aussi comment les questions étaient posées.

On a semé des graines de balsamines, de fèves de marais, de cresson, de citrouille, dans du marbre de Carrare, et on les a arrosées d'eau contenant de l'acide carbonique ; les semences germèrent, mais les plantes ne se développèrent pas au-delà de la troisième feuille primordiale. D'autres fois, on a fait pénétrer l'eau dans le marbre de bas en haut ; mais toutes les plantes périrent. Enfin, d'autres expérimentateurs ont été plus heureux, et cela est fort remarquable, avec l'eau distillée qu'avec l'eau acidulée : les graines poussèrent davantage; néanmoins les plantes périrent également. Une troisième série d'expériences a encore été tentée. On a semé des graines de différentes plantes dans de la fleur de soufre et dans du spath pesant, et on a cherché à les nourrir avec de l'acide carbonique, mais aussi sans succès.

Voilà de ces expériences qu'on regarde comme des arguments positifs contre le pouvoir alimentaire de l'acide carbonique; expériences qui sont faites en dépit de toutes les règles d'une investigation rationnelle, en dépit de tous les principes de la chimie !

La vie des plantes est soumise à plusieurs conditions spéciales qui, pour chacune des espèces, sont particulières : si l'on place une plante dans toutes ses conditions vitales hormis une seule, elle ne pourra pas se développer.

Les organes d'une plante, comme ceux d'un animal, renferment des matières d'une composition très diverse, soit azotées, soit non azotées; ainsi que des oxides métalliques à l'état de sels. Les aliments qui servent à la reproduction des organes doivent en contenir nécessairement tous les éléments. Or, cette condition indispensable peut se trouver toute remplie exclusivement dans une seule matière, ou bien dans plusieurs matières réunies, où l'une d'elles contient alors ce qui manque à l'autre.

On a essayé de nourrir des chiens avec une substance azotée seule, avec de la gélatine ; mais ils périrent. De même on leur a donné du pain blanc, du sucre ou de la fécule, sans aucun autre aliment, et ils succombèrent également. Peut-on conclure de là que ces matières ne renferment pas d'élément assimilable ? Certes, non.

La force vitale est la faculté qui réside dans chaque organe en particulier de se régénérer dans chaque unité de temps ; mais pour que cela puisse s'effectuer, il faut des substances qui contiennent tous les éléments de ces organes, et qui, en outre, soient aptes à subir des métamorphoses. Aucun organe, quel qu'il soit, ne peut engendrer un seul élément, ni de l'azote, ni du carbone, ni un oxide métallique quelconque. Si la masse des matières offertes à un organe est trop grande, ou que ces matières ne soient pas susceptibles de se métamorphoser, ou bien qu'elles exercent une certaine action chimique sur lui, l'organe lui-même subit une métamorphose. Tous les poisons proprement dits appartiennent à cette dernière classe de matières. Mais les meilleurs aliments peuvent également donner la mort.

Toutes ces circonstances doivent être prises en considération lorsqu'on veut faire des expériences sur la nutrition.

Outre les éléments qui constituent les organes, il faut aux animaux et aux plantes encore certaines matières dont les fonctions sont inconnues. Ce sont des matières inorganiques, le sel marin, par exemple, dont l'absence complète entraîne nécessairement la mort des animaux.

Si l'on sait avec certitude qu'il existe un corps, l'humus, par exemple, qui est en état de pourvoir d'aliments la plante jusqu'à son entier développement, l'étude des réactions et de la composition de ce corps peut conduire à la connaissance des conditions de la vie de toutes les plantes. Il en sera alors de l'humus comme d'un certain produit de l'économie animale, le lait, qui seul peut entretenir la vie des animaux, sans le concours d'aucun autre. En effet, on y trouve un corps très azoté, le *caseum;* un autre riche en hydrogène, le *beurre*; enfin un troisième, la *lactine* ou *sucre de lait*, qui renferme de l'oxigène et de l'hydrogène dans les proportions de l'eau. Dans le beurre on rencontre une des substances les plus aromatiques, savoir, l'*acide butyrique*. Enfin, le lait contient encore en dissolution du lactate de soude, du phosphate de chaux et du sel marin.

La connaissance de la composition du lait nous indique les conditions de l'assimilation chez tous les animaux. Dans tout ce qui sert d'aliment à l'homme et aux animaux, on trouve réunies ces conditions ; beaucoup

d'entre elles se présentent souvent sous une autre forme et sous un autre aspect, mais jamais aucune d'elles ne peut manquer pendant un certain temps sans que les conséquences en deviennent sensibles pour l'état sanitaire de l'animal.

La connaissance du pouvoir nutritif d'un corps exige, pour être mise en pratique, l'examen préalable des conditions nécessaires à son assimilation.

Un animal carnivore périt dans le vide, quelque abondants que soient les aliments qu'on lui offre ; dans l'air, il meurt lorsque les besoins de son estomac ne sont pas satisfaits ; dans l'oxigène pur il succombe également, lors même qu'on lui présente un excès de nourriture. Peut-on conclure de là que ni la chair, ni l'air, ni l'oxigène ne sont propres à entretenir la vie de l'animal ? Certes, non.

Dans le piédestal de la colonne Trajane à Rome on peut enlever au ciseau chaque pierre, si l'on a soin de remettre à sa place, à mesure qu'on enlève l'assise suivante, la première assise qu'on avait retirée. Peut-on conclure de là que cette colonne soit suspendue dans l'air, et qu'aucune partie ne supporte celle qui est dessus ? Non, et pourtant on a rigoureusement démontré qu'aucune pièce ne supporte rien, car on les a enlevées toutes sans que la colonne se soit abattue. Eh bien ! les physiologistes, lorsqu'ils veulent expliquer l'acte d'assimilation dans les plantes et dans les animaux, n'opèrent pas autrement. Sans connaître les conditions de la vie, la nature des aliments, la constitution et la composition des organes, ils font des expériences qu'ils invoquent comme arguments, et qui tout au plus excitent la pitié !

Est-il possible de porter une plante à son développement, si l'on ne lui donne pas, outre l'eau et l'acide carbonique, une matière azotée dont elle a besoin pour produire les principes azotés de la sève ? Ne faut-il pas qu'elle périsse, malgré toute l'abondance d'acide carbonique, une fois que les quelques feuilles qui se sont formées ont consommé l'azote contenu dans la graine ? Une plante peut-elle véritablement croître dans du marbre de Carrare, lors même qu'on lui présente une matière azotée, si l'on arrose le marbre d'une solution d'acide carbonique qui pénètre dans le calcaire, et forme ainsi du bicarbonate de chaux ? Un individu de la famille des plombaginées, dont les feuilles sont entièrement tapissées d'excroissances écailleuses ou soyeuses de carbonate de chaux cristallisé, pourrait peut-être dans ces circonstances arriver à son accroissement parfait ; mais quant aux graines de cresson, de citrouille et de balsamines, il est certain qu'en l'absence de l'azote elles ne peuvent être nourries par du carbonate de chaux, et que ce dernier, au contraire, agit comme poison. Voilà ce que démontrent les expériences que nous avons citées précédemment ; car, comme nous l'avons vu, dans l'eau pure, sans chaux ni acide carbonique, les plantes se développaient encore davantage. Allons plus loin. Les fleurs de soufre, à l'état humide, attirent l'oxigène de l'air et s'acidifient. Peut-on s'attendre à ce qu'en présence d'acide sulfurique

libre, une plante semée dans des fleurs de soufre soit nourrie par l'acide carbonique? Quelque petite que soit la quantité d'acide sulfurique qui se forme dans 24 heures ou dans quelques jours, toujours est-il certain que la faculté des particules de soufre d'attirer l'oxigène et de le retenir, est constamment présente, et que son influence est continue.

Lorsqu'on sait que les racines ont besoin d'humidité, d'acide carbonique et d'air, peut-on choisir comme milieu, pour y faire croître des plantes, du sulfate de baryte, qui, par sa nature et sa pesanteur, empêche nécessairement, d'une manière complète, l'accès de l'air?

Toutes ces expériences sont par conséquent sans aucune valeur, et ne peuvent décider la moindre des questions. Ajoutez à cela qu'on est encore incertain du rôle que les matières inorganiques, en apparence étrangères, jouent dans les plantes; et il faut convenir que, tant qu'on restera dans le doute à ce sujet, on ne pourra choisir au hasard un terrain quelconque pour y faire des expériences concluantes. Ainsi, dans un sol exempt de silice et de potasse, il est de toute impossibilité de porter à son développement une plante de la famille des graminées et des équisétacées, qui, dans leur squelette solide, renferment du silicate de potasse; de même, sans potasse, on ne saurait faire végéter une oxalis, ni sans le sel marin, ou un sel doué des mêmes propriétés actives, aucune plante maritime. Toutes les graines des céréales renferment du phosphate de magnésie; la partie solide des racines de guimauve renferme plus de phosphate de chaux que de ligneux. Sont-ce donc là des matières dont la plante puisse entièrement se passer? Encore une fois, peut-on choisir une plante pour une expérience, si l'on ignore absolument ce qu'il lui faut pour l'assimilation?

On ne saurait vraiment attacher le moindre prix à des expériences d'où l'on a exclu, avec le plus grand soin, toutes les conditions nécessaires à l'assimilation des aliments. Jamais on ne parviendra à découvrir les lois qui régissent la vie en les cherchant dans un individu qui se trouve dans un état maladif, dans un état de dépérissement continu. Rien que l'aspect attentif d'une prairie ou d'une forêt nous met bien plus à même de trancher de si simples questions que tous ces essais minutieux executés sous des cloches; là, au lieu d'une seule plante on en a des milliers, voilà toute la différence, et il ne s'agit que de connaître la nature d'un seul pouce cube du sol où elles croissent, celle de l'air et des eaux pluviales, pour saisir immédiatement toutes les conditions de leur vie. Que l'on examine quelles sont les formes sous lesquelles les aliments sont transmis aux plantes, et que l'on compare la composition de ces aliments avec celle des parties constituantes des plantes elles-mêmes; alors, sans aucun doute, l'origine de tous les éléments qu'elles renferment ne peut plus échapper à l'esprit.

Dans les pages suivantes, nous soumettrons ces questions à une discussion suivie.

Nous avons déjà démontré précédemment que le carbone des plantes

provient de l'atmosphère. Il s'agit maintenant d'éclaircir le mode d'action de l'humus et des principes minéraux des plantes, ainsi que la part que ces corps prennent au développement des vegétaux. Après cela, nous reviendrons aux sources de l'azote.

ORIGINE ET MODE D'ACTION DE L'HUMUS.

Origine de l'humus et du pourri. — Dans les chapitres précédents, nous avons fait voir que tous les végétaux et toutes leurs parties, dès qu'ils cessent de vivre, sont sujets à deux espèces de décompositions dont l'une porte le nom de fermentation ou de *putréfaction*, et l'autre celui d'*érémacausie* ou de *combustion lente*, ou simplement aussi de pourriture ; par cette dernière, les parties combustibles du corps en décomposition se combinent avec l'oxigène de l'air.

L'érémacausie ou la pourriture de la partie essentielle de tous les végétaux, à savoir, du ligneux, présente un phénomène particulier : c'est que, au contact de l'oxigène ou de l'air, il convertit l'oxigène en un volume égal d'acide carbonique; dès que l'oxigène disparaît, la pourriture s'arrête. Si l'on enlève cet acide carbonique et qu'on le remplace par de l'oxigène, la pourriture s'établit de nouveau, c'est-à-dire que l'oxigène se transforme de nouveau en acide carbonique. Puisque le ligneux se compose de carbone et des éléments de l'eau, on peut dire, d'une manière générale, que cette pourriture est identique dans ses résultats avec la combustion du carbone pur à des températures fort élevées ; ainsi le ligneux se comporte, en brûlant lentement, comme si ni son hydrogène ni son oxigène ne se trouvaient combinés avec du carbone.

L'accomplissement de ce phénomène de combustion exige un temps fort long ; la présence de l'eau en est également une condition indispensable. Les alcalis en favorisent les progrès, les acides les entravent ; toutes les matières antiseptiques, l'acide sulfureux, les sels mercuriels, les huiles empyreumatiques, etc., les arrêtent entièrement.

Le ligneux, dans cet état progressif de pourriture ou de combustion lente, est précisément ce que nous appellerons désormais l'*humus* ou l'*ulmine*.

A mesure que la pourriture du ligneux s'avance, il perd la faculté de se pourrir davantage, c'est-à-dire de transformer l'oxigène ambiant en acide carbonique, de sorte qu'à la fin il laisse une matière brune et charbonneuse, qui n'a plus cette propriété, et que l'on appelle plus particulièrement le *pourri*. C'est là le produit final de l'érémacausie ou de la pourriture du ligneux, produit qui forme les tourbes et la partie essentielle de tous les lignites.

Fonctions de l'humus. — Dans un sol perméable à l'air, l'humus se comporte absolument comme dans l'air même, c'est-à-dire qu'il présente une source lente et continue d'acide carbonique. Autour de chaque particule de l'humus en pourriture, il se forme, aux dépens de l'oxigène

de l'air, une atmosphère d'acide carbonique. Par l'ameublissement du sol, on favorise l'accès de l'air à l'humus, et l'on renferme dans le sol humide ainsi préparé une atmosphère d'acide carbonique ; de cette manière on y place le premier et le plus important aliment de la jeune plante qui doit s'y développer.

Au printemps, où les plantes manquent encore des organes que la nature a désignés pour leur amener les aliments de l'atmosphère, et où ces organes commencent seulement à se former, ce sont les principes de la semence qui, les premiers et seuls, fournissent les éléments nécessaires à la production des racines ; avec chaque fibre radicellaire, la plante reçoit une bouche, un poumon, un estomac. Une fois que les premières radicules se sont formées, ce sont elles qui se chargent des fonctions des feuilles ; elles transmettent alors à la plante les aliments qu'elles puisent dans l'atmosphère au milieu de laquelle elles se trouvent, c'est-à-dire que c'est par l'intermédiaire de l'humus du sol qu'elles reçoivent l'acide carbonique.

En remuant la terre autour de la jeune plante, on renouvelle et on multiplie les points de contact de l'air, et l'on favorise ainsi la formation de l'acide carbonique. Sans cette espèce de ventilation, la quantité des substances nutritives diminuerait constamment dans le sol. Quand la plante est arrivée à un certain degré d'accroissement, c'est elle-même qui effectue cette ventilation. L'atmosphère d'acide carbonique, qui garantissait d'abord d'une altération ultérieure la partie non pourrie de l'humus, est absorbée alors par les fibres radicellaires et par les racines elles-mêmes, de sorte que l'air atmosphérique venant à la remplacer, la pourriture peut continuer et donner naissance à une nouvelle quantité d'acide carbonique. A cette époque, la plante est nourrie simultanément par les racines et par les organes aériens, et elle s'approche ainsi rapidement du terme de son accroissement. Dès que les organes nutritifs se trouvent achevés, elle n'a plus besoin de l'acide carbonique du sol, et le manque d'humidité, la sécheresse tout entière de celui-ci ne l'empêche plus de se développer, si elle reçoit, par la rosée et par l'air, l'humidité nécessaire pour effectuer l'assimilation des aliments ; dans les étés chauds, les végétaux puisent le carbone uniquement dans l'air.

Nous ne savons pas quelle taille et quelle puissance la nature a assignées aux plantes ; nous ne connaissons que la mesure ordinaire de leur grandeur. A Londres et à Amsterdam, on fait voir comme curiosités extrêmement remarquables des chênes qui ont été élevés par des jardiniers chinois et dont la hauteur est seulement d'un pied et demi ; et cependant le tronc, l'écorce, les branches, le port en général y annoncent un âge très vénérable. De même, si on laisse croître le petit navet de Teltow, qu'on cultive dans le pays de Brandebourg, dans un terrain où il lui serait libre de puiser autant d'aliments qu'il peut assimiler, il acquiert un poids et un volume énormes. Il est bien facile de se rendre compte de ces anomalies.

Rapport entre la masse des plantes et la surface de leurs organes. — La masse d'une plante est en rapport avec la surface des organes destinés à lui transmettre les aliments. Avec chaque radicule, avec chaque feuille, le végétal gagne une bouche, un estomac de plus.

L'activité nutritive des racines n'est arrêtée que par le défaut d'aliments; lorsque ceux-ci se trouvent au contraire en abondance et qu'ils ne sont pas entièrement consommés pour le développement des organes déjà formés, cet excès ne s'en retourne plus dans le sol, mais il reste dans la plante pour être employé à la production de nouveaux organes. A côté de chaque utricule qui s'est développée, il s'en produit alors une autre; à côté de chaque branche, de chaque feuille, il naît une nouvelle branche, une nouvelle feuille; sans un excès d'aliment, ces nouveaux organes ne pourraient pas se former, car le sucre et le mucilage, par exemple, qui se sont produits dans la graine, disparaissent avec le développement des bourgeons, des jeunes pousses et des premières feuilles.

Avec le nombre des organes, c'est-à-dire des branches et des feuilles, auxquels l'atmosphère fournit les aliments, augmente aussi, dans la même proportion, l'aptitude de ces organes à transmettre les aliments aux plantes et à en augmenter par conséquent la masse, car la faculté nutritive est toujours en raison directe de la surface de ces organes. Les feuilles, les pousses et les branches, une fois développées, n'exigent plus d'aliments pour se conserver; elles n'augmentent plus de masse ni de volume; pour se maintenir à l'état d'organes, elles n'ont absolument besoin que des moyens propres à entretenir les fonctions auxquelles la nature les a destinées, car elles n'existent pas pour elles-mêmes.

Ces fonctions consistent, comme on sait, à absorber l'acide carbonique et à s'en approprier le carbone sous l'influence de la lumière et en présence de l'humidité. Elles sont permanentes depuis le premier accroissement du végétal, et ne discontinuent pas, lors même qu'il s'est complétement développé.

Mais, ce terme arrivé, les nouveaux produits de cette assimilation continuelle ne sont plus consommés pour le développement des organes; ils servent alors à l'accroissement du corps ligneux et de toutes les substances solides d'une composition analogue. Ainsi ce sont les feuilles qui effectuent ensuite la formation du sucre, de la fécule, des acides, etc.; tant qu'elles manquaient, les racines étaient chargées des fonctions nécessaires à la nutrition de la tige, des bourgeons, des branches et des feuilles elles-mêmes.

Or, dans cette période de la végétation où les feuilles sont toutes formées, les organes assimilatoires enlèvent à l'atmosphère plus de substances nutritives qu'ils n'en consomment eux-mêmes, et c'est alors, avec le développement progressif du corps ligneux pendant lequel l'affluence des aliments reste toujours la même, que change aussi le mode de distribution des substances nutritives. La fleur commence à se

développer, et, une fois que le fruit s'est formé, les fonctions vitales atteignent leur limite dans la plupart des plantes, les produits de leur activité ne trouvant plus d'emploi. La conséquence de cette cessation de fonctions est que les feuilles succombent à l'action de l'oxigène, changent ordinairement de couleur et tombent. Entre la période de la floraison et celle de la fructification, il se produit dans toutes les plantes, par suite d'une métamorphose des corps qu'elles renferment, une série de combinaisons nouvelles. C'est par ces combinaisons que se forment les parties constituantes de la fleur, du fruit ou de la semence. Cette métamorphose, en même temps chimique et organique, a pour résultat la transformation des éléments d'une ou de plusieurs combinaisons en deux ou en plusieurs nouvelles, qui renferment ces éléments groupés dans un autre ordre ou dans d'autres proportions.

Excrétions végétales. — De deux combinaisons qui se produisent par suite de telles métamorphoses, l'une reste comme principe dans la fleur ou dans le fruit, l'autre est rejetée au-dehors par la racine sous forme d'*excrétions* *. Sans excrétions, on ne saurait vraiment concevoir la nutrition de l'économie animale, ni celle de l'économie végétale ; car l'organisme lui-même n'engendre aucun élément, ses fonctions ne consistent qu'à transformer, et les organes se conservent et se reproduisent seulement lorsque les substances nutritives, qui en contiennent les éléments, éprouvent des métamorphoses. Que l'on appelle maintenant la cause de ces métamorphoses *force vitale*, *température élevée*, *lumière*, *galvanisme*, ou enfin comme on voudra, toujours est-il certain que l'acte même de ces métamorphoses est purement chimique. Il ne peut y avoir *combinaison* ou *décomposition* que si les éléments qui se trouvent en contact sont aptes à se combiner ou à se décomposer ; or, ce que les chimistes nomment affinité, c'est précisément le degré de cette aptitude.

Dans les chapitres sur la fermentation et la putréfaction, nous avons exposé d'une manière assez étendue que toute perturbation de l'attraction élémentaire d'une combinaison a pour conséquence une métamorphose de cette combinaison ; les éléments se groupent alors suivant le degré de leurs affinités spéciales, pour former de nouveaux composés, lesquels, dans les circonstances mêmes où ils se sont formés, ne sont plus en état de se métamorphoser davantage. Les produits de ces métamorphoses varient suivant les causes qui les provoquent, suivant les conditions dans lesquelles ils prennent naissance ; ils sont aussi nombreux que ces conditions, que ces causes elles-mêmes. Ainsi la propriété caractéristique d'un acide, par exemple, consiste dans une tendance continue, inégale pour des acides différents, à se neutraliser par une base ;

* Le mot *excrétions* est employé ici dans son acception la plus générale, et non pas, comme par les botanistes, pour désigner certains fluides seulement que les végétaux excrètent dans des circonstances particulières.

les bases présentent un caractère inverse; mais les acides et les bases, quoique si différents sous le rapport de leurs propriétés, effectuent néanmoins, dans la plupart des cas, la même métamorphose.

Considérons maintenant une métamorphose de cette espèce, pour l'appliquer à la nutrition des organes; prenons l'acide hydrocyanique et l'eau; ces corps renferment les éléments de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'urée, de l'acide cyanurique, de la cyamélide, de l'acide oxalique, de l'acide formique, du mélam, de l'amméline, de la mélamine, de l'ammélide, de l'azulmine, du mellon, de l'acide hydromellonique, de l'allantoïne, etc. Toutes ces substances peuvent réellement être produites par l'acide hydrocyanique et l'eau, dans les métamorphoses chimiques les plus variées. L'examen d'une seule de ces métamorphoses suffit pour éclaircir l'acte de la nutrition.

En contact avec l'acide hydrochlorique, l'acide hydrocyanique et l'eau se décomposent instantanément en acide formique et en ammoniaque; dans l'un et l'autre produit, les éléments de l'acide hydrocyanique et de l'eau se retrouvent, mais seulement groupés sous une autre forme, dans un autre ordre. C'est la tendance de l'acide hydrochlorique à être neutralisé par une base qui a provoqué cette métamorphose. Par suite de cette tendance, l'acide hydrocyanique et l'eau éprouvent une décomposition simultanée : l'azote de l'acide hydrocyanique et l'hydrogène de l'eau s'unissent pour former une base, l'ammoniaque, avec laquelle l'acide hydrochlorique se combine alors. Une fois qu'il a été satisfait à sa tendance, s'il est permis de s'exprimer ainsi, son caractère acide disparaît. L'ammoniaque ne préexistait pas comme telle, mais ses éléments étaient présents, ainsi que leur faculté de composer de l'ammoniaque. La décomposition simultanée de l'acide hydrocyanique et de l'eau ne s'est pas faite par suite d'une affinité chimique de l'acide hydrochlorique pour l'ammoniaque, car ni l'acide hydrocyanique ni l'eau ne renferment d'ammoniaque, et certes on ne saurait concevoir l'affinité d'un corps pour un autre qui n'est pas encore formé, mais qui doit seulement se produire. D'après cela, on voit aisément que les décompositions qui portent le nom de métamorphoses sont bien différentes des décompositions chimiques ordinaires.

Ainsi, dans le cas actuel, l'acide formique est le corps excrété; l'ammoniaque représente la substance assimilée par l'organe. Celui-ci choisit parmi les aliments qu'on lui présente ceux dont il a besoin pour sa propre conservation et pour sa reproduction. Les autres éléments, qui ne sont pas assimilés, s'unissent alors pour former de nouvelles combinaisons, et ce sont elles qui constituent les excréments. Pendant que les corps ainsi excrétés par un organe traversent tout le végétal, ils rencontrent un autre organe, par l'effet duquel ils subissent une nouvelle métamorphose; les excréments du premier organe renferment les éléments nutritifs pour un second et un troisième; les substances qui ne sont plus susceptibles de se métamorphoser sont enfin rejetées au dehors par les organes destinés à cet usage.

La constitution de chaque organe est proportionnée aux fonctions qu'il doit remplir : un pouce cube d'hydrogène sulfuré, introduit dans le poumon, entraînerait une mort instantanée; et cependant, dans le canal intestinal, ce gaz se produit, dans certaines circonstances, sans qu'il en résulte d'inconvénient sensible. Les reins évacuent les excréments azotés formés par l'effet des métamorphoses ; le foie est l'organe évacuatif pour les matières riches en carbone : le poumon fait sortir du corps tous les excréments gazeux riches en hydrogène et en oxigène. L'alcool et plusieurs huiles essentielles ne transpirent pas par la peau, mais s'évaporent également par le poumon.

L'acte de la respiration lui-même est une véritable combustion lente, une pourriture continue. Si l'on y applique les règles qui se déduisent des phénomènes que les corps pourris présentent en général, il est clair que, dans le poumon même, l'oxigène de l'air ne peut pas former directement d'acide carbonique avec le carbone d'une combinaison carbonée, mais qu'il doit se faire dans le poumon une oxidation d'hydrogène ou une sur-oxidation d'un oxide inférieur. L'oxigène que l'on inspire ne forme pas d'acide carbonique ; l'acide carbonique que l'on expire renferme l'oxigène qui provient du sang *.

Actions chimiques dans la végétation. — Il ne faut pas que le prestige de ce mot de force vitale nous empêche de considérer sous le point de vue chimique l'acte de la métamorphose des aliments, et d'en tirer des conséquences sur les fonctions de l'économie en général ; car on sait combien peu de succès a eu l'application des principes d'où l'on est parti jusqu'à présent.

Est-ce donc réellement la force vitale qui, dans le germe, produit le sucre, ce premier aliment de la jeune plante ? Est-ce elle qui donne à l'estomac la faculté de rendre aptes à l'assimilation et de dissoudre toutes les matières qu'on lui amène ?

Une décoction d'orge germé possède tout aussi peu qu'un estomac de veau, après la mort de l'animal, la propriété d'effectuer des métamorphoses ; il ne peut être question de vie ni chez l'un ni chez l'autre. Mais si à l'infusion d'orge on ajoute de la fécule, celle-ci se trans-

* L'examen de l'air que les poitrinaires expirent, ainsi que de leur sang, jetterait beaucoup de lumières sur la nature de la phthisie pulmonaire. Dans les premiers chapitres on a vu que la combustion lente et la fermentation putride s'impliquent l'une l'autre ; considérée sous le point de vue chimique, la décomposition du sang, telle qu'elle s'opère dans le poumon, est une véritable putréfaction. Tous les organes se transforment en sang, et celui-ci tout entier se métamorphose incessamment dans le poumon. Une chose qui mériterait certainement d'être prise en considération, c'est que tous les remèdes qui, sans guérir cette affreuse maladie, en arrêtent du moins les progrès, sont précisément ceux qui arrêtent aussi la putréfaction ; ainsi le séjour dans des établissements où l'on produit des huiles empyreumatiques par la distillation sèche, comme dans les fabriques de gaz, de sel ammoniac, de vinaigre de bois, la respiration du chlore, des acides, etc., sont considérés depuis longtemps comme de précieux moyens de soulagement.

forme d'abord en une masse gommeuse, et enfin en sucre. De même, si à la décoction de l'estomac de veau on ajoute quelques gouttes d'acide hydrochlorique, le blanc d'œuf durci par la cuisson et la fibre musculaire s'y dissolvent aussi bien que l'estomac même (Schwann, Schulz)*. La faculté d'effectuer des métamorphoses n'appartient donc pas à la force vitale; c'est à la perturbation des attractions élémentaires dans les corps qu'il faut attribuer les métamorphoses ; elles sont la conséquence de phénomènes purement chimiques.

Que ces phénomènes ne se présentent pas sous la même forme que la décomposition des sels, des oxides ou des sulfures, cela est facile à concevoir ; mais pourquoi les physiologistes ne tiennent-ils jamais compte de ces nouvelles formes, et quel tort la chimie a-t-elle en cela ** ?

Avec l'huile de pommes de terre, ce produit de la fermentation, on peut préparer l'acide particulier qui est contenu dans la racine de valériane (Dumas et Stas). Avec une substance cristalline de l'écorce du saule, on obtient l'essence des fleurs d'ulmaire (Piria). Nous produisons en outre dans nos laboratoires l'acide formique, l'acide oxalique, l'urée, la substance cristalline de la liqueur allantoïque des vaches, tous corps qui, selon l'expression ordinaire, sont des produits de la force vitale. Cette force mystérieuse partage, comme on voit, beaucoup de propriétés avec les forces chimiques, puisque celles-ci peuvent parfois la suppléer. Ce sont précisément ces rapports qu'il est nécessaire de bien examiner. Du reste, il serait vraiment singulier que la force vitale, qui sait tout utiliser, n'accordât aucune part aux forces chimiques, quoiqu'elle les eût tout entières à sa disposition. Il faut bien se persuader du contraire et séparer les actions qui appartiennent aux forces chimiques de celles qui sont subordonnées à d'autres causes, et c'est ainsi seulement que l'on peut atteindre à cette netteté de connaissances où conduit l'investigation raisonnée de la nature. Provisoirement, il ne faudra donc pas attacher plus de valeur au mot *force vitale* qu'en médecine au mot *spécifique*, car là aussi on a créé un mot qui doit expliquer tout ce qu'on ne sait pas.

Pendant toute la durée de la végétation, il s'opère dans les combinai-

* Cette observation curieuse a été pleinement confirmée, au laboratoire de Giessen, par M. le docteur Vogel, jeune physiologiste fort distingué.

** Puisqu'on sait que les bases de tous les sels alcalins formés par des acides organiques sont excrétés par les voies urinaires à l'état de carbonates alcalins (Woehler), est-il bien rationnel que, dans les affections calculeuses, le médecin administre à ses malades tant de borax ? Ne voit-on pas journellement que les calculs, composés d'acide urique, se transforment en calculs muraux, qui renferment de l'acide oxalique, et cela lorsque les malades vivant dans la ville viennent se loger à la campagne, où ils consomment bien plus de végétaux ?

Dans les pays du Rhin, où l'on consomme le tartrate de potasse en si grande quantité, les bulletins des médecins cantonnaux ne signalent que des calculeux venus de l'étranger.

Tous ces phénomènes ne sont-ils pas susceptibles d'être expliqués ?

sons déjà existantes dans les plantes, des métamorphoses, par suite desquelles des sécrétions gazeuses s'échappent par les feuilles et les fleurs, tandis que des excréments solides filtrent à travers les écorces, et que des substances liquides ou solubles sont rejetées par les racines. Ces excrétions sont le plus abondantes immédiatement avant le développement de la fleur et pendant la floraison; elles diminuent lors de la fructification.

On les remarque dans les racines de toutes les plantes; elles consistent en matières très carbonées, qui retournent dans le sol. Par l'exsudation de ces matières, impropres à la nutrition, la terre reçoit, sous la forme de substances solubles et putréfiables à la fois, la plus grande partie du carbone qu'elle avait cédé à la plante, sous forme d'acide carbonique, au commencement de son développement.

Ainsi, ce que le sol perd pendant la vie de la plante lui est rendu avec usure; pendant le repos de la végétation, toutes ces matières se pourrissent et viennent au printemps offrir à une autre végétation une nouvelle source d'aliments : fait complétement analogue à celui qu'offrent les prairies et les forêts, où les feuilles et les branches tombées reproduisent de l'humus par la pourriture et augmentent ainsi la richesse du sol en carbone.

Dans l'état normal de la végétation, les plantes n'épuisent pas le sol, elles le rendent au contraire de plus en plus apte à servir à une nouvelle génération, car elles rendent à la terre plus de carbone qu'elles n'en ont reçu; et c'est, comme nous l'avons vu, exclusivement l'acide carbonique de l'atmosphère qui pourvoit à l'augmentation de leur masse.

Conclusions. — L'influence de l'humus sur la végétation s'explique, d'après ce qui précède, de la manière la plus claire et la plus satisfaisante.

L'humus nourrit les plantes, non pas parce que, comme tel, il en est absorbé et assimilé, mais parce qu'il présente aux racines une source alimentaire lente et continue, une source d'acide carbonique, et qu'il entretient en activité les organes qui ne sont pas en état de puiser leurs aliments dans l'atmosphère, comme le font les feuilles.

Avant la végétation des âges les plus récents du globe, la terre était couverte de plantes dont nous retrouvons les débris dans les lignites et les houilles. Ces gigantesques monocotylédonés, ces fougères, ces palmiers, ces pins, ces sapins, ces roseaux, en un mot tous ces végétaux antédiluviens appartiennent à la classe de ceux auxquels la nature a départi des feuilles énormes, en leur donnant ainsi la faculté de se passer de l'humus, c'est-à-dire de l'aliment du sol; les jeunes plantes de ces premiers âges vivaient de la matière de la graine ou du fruit; et une fois que les organes extérieurs de la nutrition, la tige et les feuilles, étaient formés, elles n'avaient plus besoin de la terre, absolument comme nos plantes bulbeuses que maintenant encore on range parmi les végétaux qui n'épuisent pas le sol.

Toutes les plantes des générations antérieures se distinguent de celles d'aujourd'hui par la petite dimension et le faible développement de leurs

racines. Dans les couches de lignites, on trouve des fruits, des feuilles, des graines, presque toutes les parties de la végétation antédiluvienne; mais on n'y retrouve pas les racines. Les faisceaux vasculaires et les utricules spongieuses fort altérables qui les constituaient, étaient les premiers à succomber et à subir des métamorphoses. Cependant dans les chênes et dans d'autres arbres qui, à des périodes postérieures, ont, par de semblables révolutions, éprouvé les mêmes altérations que les végétaux des premiers âges, les racines ne manquent jamais.

Dans les climats chauds les végétaux verdoyants sont, pour la plupart, ceux qui n'ont besoin que d'être fixés dans le sol pour se développer sans son concours. Combien petite dans les diverses variétés de *cactus*, de *sedum* et de *sempervivum* la racine n'est-elle pas, en comparaison de la surface des feuilles? Dans le sable le plus sec, le plus aride, où il ne peut pas être question d'une succion d'aliments par la racine, nous voyons parvenir au plus haut degré de développement les végétaux lactifères; l'humidité qu'ils pompent dans l'air, et qui est indispensable à leur existence, est préservée de la transpiration par la nature elle-même de la sève; en effet, ainsi que dans les émulsions oléagineuses, l'eau y est renfermée dans une espèce d'enveloppe imperméable de caoutchouc ou de cire, de sorte que ces plantes ont constamment une sève abondante. C'est absolument la même particularité que celle que présente le lait, où la pellicule qui se forme au contact de l'air met pareillement un terme à l'évaporation de l'eau.

Le charbon de bois peut remplacer l'humus. — Après les considérations qui précèdent, il serait entièrement superflu d'ajouter encore, aux preuves que nous avons données de la véritable origine du carbone dans les plantes, quelques exemples de plantes qui, dans des expériences faites sur une petite échelle, sont arrivées à leur entier développement sans le concours du terreau; ces exemples ne rendraient en aucune manière nos preuves plus concluantes.

Cependant nous ne saurions passer sous silence ce fait, que le charbon de bois ordinaire, par la nature et les propriétés particulières qu'on lui connaît, peut remplacer parfaitement le terreau et l'humus. Les expériences de Lukas, sur lesquelles nous nous fondons ici*, nous dispensent de discuter ce sujet d'une manière trop détaillée.

Dans du poussier de charbon bien calciné, un peu lavé, on peut porter les plantes au développement le plus parfait, à la floraison et à la fructification, si l'on a soin de les maintenir humides avec de l'eau de pluie. Or, le charbon végétal est le corps le plus indifférent, le plus inaltérable que l'on connaisse; la seule chose qu'il puisse céder de sa propre masse à la plante, c'est de la potasse et de la silice. On sait qu'il se conserve pendant des siècles, et qu'il n'est pas sujet à se pourrir. Mais, d'un

* Ces expériences se trouvent annexées à la fin de l'Introduction.

autre côté, on connaît au charbon végétal la faculté de condenser dans ses pores de l'air, et particulièrement de l'acide carbonique; c'est donc à l'instar de l'humus qu'il pourvoit la racine d'une atmosphère d'acide carbonique et d'air, atmosphère qui se renouvelle aussi vite qu'elle est enlevée. Dans du poussier de charbon qui avait servi pendant plusieurs années aux expériences de Lukas, Buchner a trouvé passé 2 pour cent d'une matière brune, soluble dans les alcalis, et qui provenait des excrétions des racines végétant dans le charbon.

Si on laisse pousser une plante dans un vase clos, de manière que l'air et, par conséquent, l'acide carbonique ne puissent pas se renouveler, la plante, lors même qu'elle se trouve dans le terreau le plus fécond, périt absolument comme si elle était dans le vide, dans le gaz azote, ou dans l'acide carbonique.

Mais, dans les circonstances ordinaires, les plantes n'arrivent pas à la fructification, si, au lieu de les arroser avec de l'eau de pluie ou de rivière, on les arrose avec de l'eau distillée pure. C'est que l'eau de pluie renferme un principe indispensable à la vie des plantes que ne leur présente pas l'eau pure. Nous verrons plus tard que ce principe est une combinaison azotée sans laquelle l'humus et le charbon perdent entièrement leur influence sur la végétation.

DE L'ASSIMILATION DE L'HYDROGÈNE.

Décomposition de l'eau. — L'air contient le principal aliment des végétaux sous la forme d'acide carbonique, ainsi sous celle d'une combinaison oxigénée. La partie solide des plantes, le ligneux, renferme du carbone plus les parties constituantes de l'eau ou les éléments de l'acide carbonique, joints à une certaine quantité d'hydrogène. On peut se représenter le bois comme étant formé par le carbone de l'acide carbonique, lequel carbone, sous l'influence des rayons solaires, se combine avec les éléments de l'eau présente. Dans ce cas il faut, pour 27,65 parties pondérales de carbone qui s'assimilent à la plante, que 72,35 parties pondérales d'oxigène s'en séparent à l'état de gaz. Cependant il est plus vraisemblable que la plante décompose l'eau en présence de l'acide carbonique, et que l'hydrogène de cette eau s'assimile en même temps que le carbone de l'acide carbonique, tandis que son oxigène est mis en liberté.

D'après cela, 100 parties d'acide carbonique exigent, pour former du ligneux, l'addition de 8,04 parties d'hydrogène, et il s'en sépare 72,35 parties d'oxigène à l'état de gaz, c'est-à-dire une quantité égale à celle qui est contenue dans l'acide carbonique ; l'oxigène qui se dégage ainsi formait de l'eau avec ces 8,04 parties d'hydrogène.

Chaque arpent de terre, qui produit par an 500 kilogrammes de carbone, rendra par conséquent à l'atmosphère, dans le même temps, 1300

kilogrammes d'oxigène libre; or, la densité de l'oxigène étant exprimée par le nombre 1,1026, un mètre cube d'oxigène pèsera 1432 grammes, et les 1300 kilogrammes correspondront à 988 mètres cubes d'oxigène. Un arpent de prairie, de bois, ou en général de terre cultivée, rend donc à l'atmosphère l'oxigène qui est consommé par 500 kilogrammes de carbone, par la combustion ou par la respiration des animaux.

Le ligneux contient, comme nous l'avons déjà vu, du carbone, plus les éléments de l'eau; dans le bois, il y a plus d'hydrogène qu'il n'en correspond à ce rapport, et cet hydrogène s'y trouve à l'état de chlorophylle *, de cire, d'huile, de résine, ou en général de matières très hydrogénées. Il ne peut avoir été fourni à ces substances que par l'eau; pour chaque équivalent d'hydrogène qui, sous l'une de ces formes, s'assimile à la plante, il faut qu'un équivalent d'oxigène revienne à l'atmosphère. Cette quantité d'oxigène, qui est ainsi mise en liberté, n'est certes pas peu considérable; car, pour chaque kilogramme d'hydrogène qui est assimilé, l'atmosphère reçoit 123 mètres cubes d'oxigène.

Pour produire du ligneux, la plante donne à l'atmosphère une quantité d'oxigène qui dans toutes les circonstances est la même, peu importe qu'elle provienne de la décomposition de l'acide carbonique ou de celle de l'eau. Du reste, nous avons déjà dit que ce dernier cas est le plus vraisemblable.

La production de la cire, des huiles grasses, des huiles volatiles et du caoutchouc dans les plantes nous fait voir que, à l'état vivant, celles-ci possèdent la faculté de décomposer l'eau, car l'hydrogène de ces matières ne peut être fourni que par l'eau. On sait même, par les expériences de A. DE HUMBOLDT sur les champignons, qu'une décomposition de l'eau peut avoir lieu, sans que l'hydrogène en soit assimilé. L'eau nous présente, en effet, la combinaison remarquable de deux éléments qui, dans de nombreuses réactions, sont susceptibles de se dissocier, sans que nous soyons en état d'en apercevoir la séparation au moyen de nos sens; l'acide carbonique, au contraire, ne se décompose que dans des réactions extrêmement violentes. La plupart des produits végétaux contiennent de l'eau sous sa forme véritable; mais l'hydrogène, qui forme partie intégrante de leur molécule, n'y est pas contenu à l'état d'eau, cela est impossible.

Tout l'hydrogène qui est indispensable à l'existence d'un composé organique est fourni à la plante par la décomposition de l'eau. L'assimilation dans les végétaux peut donc se représenter d'une manière fort simple, si on la considère comme une appropriation de l'hydrogène de l'eau et du carbone de l'acide carbonique, par suite de laquelle se sépare tout l'oxigène de l'eau et de l'acide carbonique, comme pour les huiles volatiles non oxigénées, le caoutchouc, etc., ou une partie seulement de l'oxigène de l'acide carbonique.

* Le principe vert des feuilles.

La connaissance de la composition des combinaisons organiques les plus répandues nous permet d'exprimer par des proportions définies la quantité d'oxigène qui est ainsi rejetée :

36 éq. d'acide carbonique	et 22 éq. d'hydrogène	de 22 éq. d'eau	produisent du ligneux	en séparant 72 éq. d'oxig.
36 —	36 —	36 —	du sucre	72 —
36 —	30 —	30 —	de l'amidon	72 —
36 —	16 —	16 —	du tannin	64 —
36 —	18 —	18 —	de l'acide tartrique	45 —
36 —	18 —	18 —	de l'acide malique	54 —
36 —	24 —	24 —	de l'essence de téréb.	84 —

Il est aisé de voir que, dans la formation des acides, il se sépare le moins d'oxigène ; que cette séparation devient plus considérable dans les matières dites neutres, telles que le ligneux, le sucre, l'amidon, et enfin qu'elle atteint un maximum dans la formation des essences.

L'influence de la lumière solaire et de la chaleur sur la maturation des fruits est en quelque sorte représentée par ces nombres. Lorsque les fruits mûrissent dans l'obscurité, la chlorophylle résineuse et hydrogénée diminue en absorbant de l'oxigène, et il se forme alors des matières colorantes rouges et jaunes ; l'acide tartrique, l'acide nitrique, le tannin disparaissent, et, à leur place, on trouve du sucre, de la fécule ou de la gomme.

Six équivalents d'acide tartrique peuvent donner, avec le concours de six équivalents d'oxigène, du sucre de raisin, en séparant douze équivalents d'acide carbonique.

Un équivalent de tannin peut se changer, avec le concours de 8 équivalents d'oxigène et de quatre équivalents d'eau, en un équivalent d'amidon, en séparant six équivalents d'acide carbonique.

C'est de cette manière qu'on parvient à interpréter à peu près la production de tous les principes non azotés, ainsi que leurs transformations. Cependant, puisque nous ne savons pas sous quelle forme les divers principes sont élaborés par les êtres organisés, on doit considérer ce raisonnement simplement comme une expression figurée, et ne pas oublier que si, dans les raisins, par exemple, on regarde comme un fait la transformation de l'acide tartrique en sucre, cela n'implique pas qu'il en soit ainsi dans d'autres circonstances.

La végétation, considérée sous le point de vue que nous avons exposé, serait donc l'inverse de l'action chimique dans la formation des sels. En effet, si l'on met ensemble de l'acide carbonique, de l'eau et du zinc, il

se produit un dégagement *d'hydrogène,* en même temps que l'on observe la formation d'une combinaison blanche, pulvérulente, renfermant de l'acide carbonique, du zinc et l'oxigène de l'eau. Dans la végétation, la plante vivante remplace le zinc; par l'effet de l'assimilation, il se sépare de *l'oxigène,* en même temps qu'il se produit des combinaisons contenant les éléments de l'acide carbonique, plus l'hydrogène de l'eau.

Dans les premiers chapitres, nous avons signalé l'érémacausie (la pourriture) comme l'action générale par laquelle les plantes rendent à l'air l'oxigène qu'elles retenaient à l'état vivant. Dans l'érémacausie, par l'effet d'une oxidation aux dépens de l'air, il se régénère exactement la quantité d'eau qui correspond à l'hydrogène de la plante, et tout l'oxigène de la matière organique retourne alors à l'atmosphère, sous forme d'acide carbonique; il n'y reste que la quantité qui y est contenue sous la forme de l'eau. Ainsi la proportion d'acide carbonique que les matières organiques peuvent dégager en pourrissant est étroitement liée à la quantité d'oxigène qu'elles contiennent; les acides en dégagent plus que les combinaisons neutres; la cire, les résines et les acides gras ne pourrissent plus et se conservent, au contraire, sous terre, sans éprouver d'altération sensible.

DE L'ASSIMILATION DE L'AZOTE.

Si l'on a bien saisi l'origine du carbone et de l'hydrogène dans les plantes, il est facile de rechercher les autres conditions indispensables à leur vie.

Ammoniaque, principe nutritif des plantes. — Sous quelle forme et de quelle manière la nature offre-t-elle aux végétaux l'azote contenu dans les divers sucs, dans l'albumine, le gluten, les fruits et les graines? On ne saurait véritablement concevoir le développement d'aucune plante sans le concours de l'azote ou de matières azotées. Puisque l'on peut faire pousser des plantes et même les élever parfaitement dans du poussier de charbon, en les arrosant simplement avec de l'eau de pluie, il faut nécessairement que cette eau contienne de l'azote, soit sous la forme d'air atmosphérique, soit sous celle d'ammoniaque.

Or l'azote de l'air ne peut pas être rendu apte, même par les actions chimiques les plus énergiques, à se combiner avec aucun élément, sauf avec l'oxigène. On n'est donc aucunement fondé à croire que l'azote de l'atmosphère prenne part à l'acte d'assimilation, ni dans les animaux ni dans les plantes; bien plus, il est prouvé que beaucoup de plantes exhalent l'azote que les racines y transmettent sous forme d'air ou en dissolution dans l'eau.

D'un autre côté, de nombreuses expériences nous démontrent que dans les céréales le développement du gluten azoté est dans un certain rapport avec la quantité de l'azote absorbé qui, sous forme d'ammoniaque, a été amené à leurs racines par des matières animales putréfiées.

Sous le rapport des métamorphoses variées qu'elle peut éprouver par

le contact avec d'autres corps, l'ammoniaque ne le cède en rien à l'eau, qui pourtant les présente à un si haut degré.

Fort soluble dans l'eau, donnant avec tous les acides des combinaisons solubles, et, en contact avec certains corps, capable de renoncer entièrement à son caractère d'alcali et de prendre les formes les plus variées et souvent les plus contraires, l'ammoniaque ne partage ces propriétés avec aucun autre corps azoté. C'est ainsi que, sous l'influence d'une température élevée, le formiate d'ammoniaque se convertit en acide prussique et en eau, sans qu'aucun élément s'en sépare ; avec l'acide cyanique, l'ammoniaque forme l'urée ; avec l'essence de moutarde, l'huile d'amandes amères, elle produit une série de composés cristallins ; avec la phlorizine, principe cristallisable de l'écorce de pommier ; avec l'orcine, principe doux du *lichen dealbatus ;* avec l'érythrine, principe insipide du *lichen roccella,* elle se transforme, en présence de l'eau et de l'air, dans des matières colorantes superbes, bleues ou rouges, avec lesquelles on prépare le tournesol et l'orseille. Dans toutes ces combinaisons, l'ammoniaque a cessé d'être sous la forme d'ammoniaque, c'est-à-dire sous celle d'un alcali. Toutes les matières colorantes bleues qui rougissent par les acides ; toutes les rouges, comme le tournesol, qui redeviennent bleues par les alcalis, renferment de l'azote, mais de l'azote qui n'y est pas sous la forme d'une base.

Cependant cette manière de se comporter ne suffirait pas pour démontrer le rôle que joue l'ammoniaque dans la végétation, si des considérations d'un autre ordre ne venaient également à l'appui de notre opinion.

Considérons en effet l'état d'une ferme convenablement administrée, et d'une étendue telle qu'elle se suffise à elle-même : nous y avons une certaine somme d'azote représentée par les hommes qui forment le personnel de cette propriété, par les animaux, les blés, les fruits, les excréments, etc. La ferme est administrée sans que, du dehors, on y amène d'azote sous aucune forme. Chaque année, on échange les produits de cette ferme contre de l'argent et d'autres besoins de la vie, qui ne renferment pas d'azote. Mais avec le blé, avec les bestiaux, on exporte une certaine quantité d'azote, sans la remplacer. Néanmoins, au bout de quelques années, la somme d'azote se trouve augmentée. Il est évident que c'est dans l'atmosphère que les plantes, et par elles les animaux, puisent leur azote (Boussingault).

Dans les chapitres précédents, nous avons démontré que les produits ultimes de la putréfaction et de l'érémacausie des substances animales se présentent sous deux formes particulières : dans les climats froids ou tempérés, sous la forme d'ammoniaque ; dans la zone torride, sous celle d'acide nitrique. Cependant nous avons également fait observer que la formation de l'acide nitrique est constamment précédée de la production de l'ammoniaque. Celle-ci est le produit final de la putréfaction des matières animales ; l'acide nitrique résulte de la combustion lente de ce produit.

Une génération d'un milliard d'hommes se renouvelle tous les trente ans ; des millions d'animaux périssent et se reproduisent dans des périodes encore plus courtes. Où donc, après la mort de ces êtres, arrive l'azote qu'ils reçoivent pendant la vie ?

Il n'y a pas de question plus facile à résoudre. Par la putréfaction, les cadavres rendent à l'atmosphère, sous forme d'ammoniaque, tout l'azote qu'ils contiennent. Dans l'ancien cimetière des Innocents à Paris, 60 pieds au-dessous de la surface du sol, tout l'azote que les cadavres retiennent dans l'*adipocire* était contenu à l'état d'ammoniaque. Ce corps est en effet la plus simple, on peut dire la dernière de toutes les combinaisons azotées ; c'est l'hydrogène pour lequel l'azote manifeste l'affinité la plus tranchée, la plus énergique.

Ammoniaque contenue dans l'air et dans les eaux de pluie.—L'azote des hommes et des animaux est par conséquent contenu dans l'atmosphère, à l'état d'ammoniaque, sous la forme d'un gaz qui se combine avec l'acide carbonique en formant un sel volatil, se dissout dans l'eau avec beaucoup de facilité, et produit des combinaisons tout aussi solubles que lui-même.

Comme ammoniaque, l'azote ne peut pas persister dans l'atmosphère, car il est également précipité par chaque condensation des vapeurs aqueuses. Les eaux pluviales doivent toujours contenir de l'ammoniaque ; en été, où les jours de pluie se succèdent à de plus grands intervalles, elles en renferment plus qu'en hiver et au printemps ; la première pluie en contient plus que la seconde, et enfin, après une grande sécheresse, les pluies d'orage ramènent nécessairement sur la terre la plus grande quantité d'ammoniaque.

Les analyses de l'air qu'on a faites jusqu'à présent n'y ont pas signalé la présence de l'ammoniaque, et pourtant ce corps n'y manque jamais ; Il est vrai, pour un pied cube d'air, sa quantité est presque nulle ; mais, malgré cela, elle représente la somme de l'azote contenu dans les milliers de millions d'hommes et d'animaux qui vivent à la surface du globe, et elle est plus que suffisante pour approvisionner d'azote tous les êtres vivants.

Il résulte de la tension des vapeurs d'eau à 15° cent., et de la densité de l'eau à 0°, qu'à 15° et 28 pouces de pression, 487 mètres cubes = 31168 pieds (de Hesse) cubes d'air renfermant 64 pieds cubes de vapeurs d'eau à 15° ; les 64 pieds cubes pèsent 767 grammes, ou une livre 16,8 demi-onces. Si l'on admet maintenant que l'air saturé parfaitement d'humidité à 15° laisse tomber, sous forme de pluie, toute l'eau qu'il contient à l'état de vapeurs, on obtient une livre d'eau de pluie pour 20800 pieds cubes d'air. Avec cette livre d'eau, toute la quantité d'ammoniaque contenue sous forme gazeuse dans les 20800 pieds cubes d'air doit être ramenée à la terre. Supposons que ces 20800 pieds cubes ne renferment qu'un seul grain d'ammoniaque, 10 pouces cubes d'air que nous aurions soumis à l'analyse ne contiendraient que 0,00000048 grain d'ammoniaque. Il est

absolument impossible de déterminer une quantité si minime, même par l'emploi des eudiomètres les plus délicats et les plus exacts; les résultats se confondraient toujours avec les erreurs d'observation, lors même que la proportion d'ammoniaque serait encore dix mille fois plus grande.

Mais, dans la livre d'eau de pluie, qui renferme en dissolution toute l'ammoniaque contenue dans 20800 pieds cubes d'air, cette ammoniaque doit pouvoir être déterminée. Or, il est clair que, si cette livre d'eau contient seulement un quart de grain d'ammoniaque, un arpent de prairies, de bois ou de blés, recevra, dans l'espace d'un an, par 2,500,000 livres d'eau de pluie *, plus de 80 d'ammoniaque, et par conséquent 65,64 livres d'azote pur. Mais ceci est bien plus qu'il n'en faut à 2650 livres=1325 kilogrammes de bois, ou à 2800 livres = 1400 kilogrammes de foin, ou à 200 quintaux = 10000 kilogrammes de betteraves, c'est-à-dire bien plus que les produits d'un arpent de forêts, de prairies, ou en général de terre cultivée contiennent sous la forme d'albumine végétale ou de gluten; c'est à peu près autant que renferment, dans un arpent de blé, la paille, les graines et les racines.

Des expériences exécutées avec beaucoup de soin et de précision au laboratoire de Giessen ont mis hors de doute l'existence de l'ammoniaque dans l'eau de pluie; ce corps a échappé jusqu'à présent aux observations, parce que personne n'a songé à s'enquérir de sa présence **.

Quant à l'eau de fontaine, Huenefeld a prouvé que toutes les fontaines à Greifswalde, à Wiek, à Eldena, à Kostenhagen, renferment du carbonate et du nitrate d'ammoniaque. On a également découvert des sels ammoniacaux dans beaucoup de sources minérales à Kissingen et dans d'autres endroits; l'ammoniaque contenue dans ces sources ne peut provenir évidemment que de l'atmosphère.

Tout le monde peut s'assurer de sa présence dans les eaux pluviales, d'une manière très simple, en évaporant presque à siccité de l'eau de pluie récemment tombée, après y avoir ajouté un peu d'acide sulfurique ou d'acide hydrochlorique. Ces acides, en se combinant avec l'ammoniaque, la privent de sa volatilité; le résidu contient alors du sel ammoniac ou du sulfate d'ammoniaque, que l'on reconnaît à l'aide du bichlorure de platine, et plus facilement encore à l'odeur pénétrante qu'il dégage lorsqu'on y ajoute de l'hydrate de chaux pulvérisé.

L'ammoniaque se rencontre également dans les eaux de neige. Plusieurs livres de neige, prise au mois de mars, à la surface d'une couche de dix pouces de hauteur environ, ont donné, par l'évaporation avec l'acide hydrochlorique, un résidu de sel ammoniac qui, par l'addition de la chaux, dégageait beaucoup d'ammoniaque; la couche de neige inférieure, qui touchait le sol, en contenait une proportion bien plus grande.

* Une livre étant égale à 7860 grains = 500 grammes.

** L'eau de pluie qui a servi à ces expériences avait été recueillie à six cents pas au sud-ouest de Giessen, dans un endroit d'où le vent passait sur la ville.

Il est remarquable que l'ammoniaque contenue dans les eaux de neige et de pluie présente une odeur fort prononcée de sueur et d'excréments animaux, ce qui dénote clairement son origine *.

Absorption de l'ammoniaque par les racines. — D'après tout cela, l'existence de l'ammoniaque dans l'atmosphère est donc bien établie ; ce corps se renouvelle constamment par l'effet de la décomposition des matières animales et végétales, et se trouve ramené sur le sol par les eaux pluviales. Une partie s'évapore de nouveau avec l'eau, tandis qu'une autre partie est absorbée par les racines des plantes et produit, en s'engageant dans de nouvelles combinaisons, et suivant les organes, de l'albumine, du gluten, de la quinine, de la morphine, du cyanogène, et un grand nombre d'autres combinaisons azotées.

La question qu'il s'agit de résoudre à présent consiste à savoir si l'ammoniaque est absorbée, comme telle, par les racines, et si réellement elle est employée par les organes de la plante à produire les matières azotées qui y sont contenues.

En 1834, je m'occupai conjointement avec M. Wilbrand, professeur de botanique à l'université de Giessen, du dosage du sucre contenu dans plusieurs espèces d'érable, qui étaient plantées dans un sol non engraissé. Toutes nous donnèrent simplement par l'évaporation, et sans l'addition d'aucune matière, du sucre cristallisable, et à cette occasion nous fûmes surpris de voir que le suc brut, et le sucre cristallisé, dégageaient, l'un par un simple mélange de chaux, l'autre pendant le raffinage, une grande quantité d'ammoniaque. Croyant que, par malveillance, quelqu'un avait peut-être introduit de l'urine dans les vases disposés contre les arbres pour recueillir le suc, nous les fîmes surveiller avec beaucoup d'attention; mais dans le suc nouvellement récolté, nous trouvâmes également une quantité abondante d'ammoniaque, sous la forme d'un sel neutre; le suc était parfaitement incolore et n'exerçait aucune réaction sur les couleurs végétales.

La même observation fut faite sur le suc de bouleau, que l'on avait pris au milieu d'une forêt, à deux lieues de distance de toute habitation humaine; le suc, clarifié avec de la chaux et évaporé, dégageait beaucoup d'ammoniaque. Voici encore d'autres faits : les pleurs de la vigne, acidulées d'acide hydrochlorique, fournissent par l'évaporation une matière gommeuse et déliquescente qui dégage beaucoup d'ammoniaque quand on y mêle de la chaux hydratée. Dans les fabriques de sucre de betteraves, on clarifie tous les ans des milliers de pieds cubes de suc avec de la chaux ; et après l'avoir purifié ainsi de tout le gluten et de l'albumine végétale, on l'évapore à cristallisation. Quand on entre dans ces établissements, on est frappé de la quantité énorme

* L'eau distillée trouble toujours le sous-acétate de plomb, en raison du carbonate d'ammoniaque qu'elle renferme : ce n'est qu'en ajoutant à l'eau, avant de la distiller, de l'alun ou un acide minéral, qu'on peut l'en priver complétement.

d'ammoniaque qui se volatilise avec les vapeurs d'eau. Cette ammoniaque aussi y est contenue à l'état de sel, car le suc neutre se comporte comme une solution aqueuse d'un sel ammoniacal; par l'évaporation, il acquiert, comme celle-ci, une réaction acide, parce que le sel neutre, en perdant de l'ammoniaque, se transforme en sel acide. L'acide libre qui se produit alors est, pour le fabricant, une source de perte; car, par cet acide, une partie du sucre de canne se transforme en sucre de raisin et en sirop, qui ne cristallisent plus.

Toutes les eaux distillées que l'on prépare dans les pharmacies avec les fleurs, les herbes ou les racines des plantes, renferment également de l'ammoniaque.

Les noyaux non mûrs des amandes et des pêches, à l'époque où ils ressemblent à une gelée transparente, dégagent, par l'addition des alcalis, de l'ammoniaque en grande quantité. (Robiquet).

Le suc des feuilles de tabac fraîches contient des sels ammoniacaux. Dans certaines racines, dans la tige, les fleurs, les fruits verts, dans toutes les parties des plantes enfin, on rencontre de l'ammoniaque.

Dans le suc de l'érable et dans celui de bouleau, le sucre est accompagné de la substance la plus azotée, de l'ammoniaque; il renferme donc toutes les conditions nécessaires à la production des principes azotés et non azotés des pousses, des bourgeons et des feuilles. A mesure que ceux-ci se développent, la quantité d'ammoniaque diminue; une fois qu'ils sont parvenus à un certain développement, ces arbres ne donnent plus de suc.

Influence du fumier animal sur la végétation. — La preuve la plus décisive en faveur du rôle nutritif de l'ammoniaque nous est fournie par le fumier animal que l'on emploie dans la culture des céréales et des plantes fourragères.

La proportion de gluten diffère extrêmement dans le froment, le seigle et l'orge; leurs grains, même dans l'état de parfait développement, en sont inégalement riches.

En France, Proust a trouvé dans le froment 12,5 pour cent de gluten; en Bavière, Vogel, 24 pour cent; d'après Davy, le froment d'hiver en contient 19, le froment de mars 24, celui de Sicile 21, celui de Barbarie 19 pour cent *. Il faut nécessairement qu'il y ait une cause à ces grandes différences; or, cette cause, nous la trouvons dans la culture. Une augmentation du fumier animal influe non seulement sur la richesse de la récolte, mais encore, d'une manière moins marquée il est vrai, sur la proportion de gluten qui se forme dans le grain.

Le fumier animal agit, comme nous le ferons voir, uniquement par sa

* D'après Boussingault la farine du froment d'Alsace en renferme 17,3 pour cent; celle du froment qu'on cultive au *Jardin du Roi* 26,7 pour cent. Le froment d'hiver en contient 33,3 pour cent.

production d'ammoniaque : tandis que 100 parties de froment qui avait été engraissé avec du fumier de vache, le moins riche en ammoniaque, ne contenaient que 11,95 pour cent de gluten et 62,34 pour cent de fécule; une terre engraissée avec de l'urine humaine a donné le maximum de gluten, c'est-à-dire 35,1 pour cent de froment, ainsi sensiblement le triple du nombre précédent. C'est que, dans l'urine humaine putréfiée, l'azote n'est qu'à l'état de carbonate, de phosphate et de lactate d'ammoniaque, ainsi sous la forme de sels solubles.

Dans la culture de la Flandre *, l'urine putréfiée est employée comme engrais avec le plus grand succès. Dans la putréfaction de l'urine, il se forme en abondance, et pour ainsi dire exclusivement, des sels à base d'ammoniaque, car, par l'action de la chaleur et de l'humidité, l'urée, qui est la matière azotée qui domine dans l'urine, se transforme en carbonate d'ammoniaque.

Sur la côte du Pérou, le sol, qui est par lui-même d'une stérilité remarquable, est rendu fertile au moyen d'un engrais nommé *guano* **, qu'on exploite dans plusieurs îlots de la mer du Sud. Dans un terrain composé uniquement de sable blanc et d'argile, il suffit d'ajouter une faible quantité de guano pour pouvoir y récolter les plus riches moissons de maïs. Le sol ainsi préparé ne renferme aucune autre matière organique que le guano, et cet engrais est composé d'urate d'ammoniaque, d'oxalate d'ammoniaque, de phosphate d'ammoniaque, de carbonate d'ammoniaque et de quelques sels terreux.

C'est l'ammoniaque qui fournit l'azote au principe essentiel des plantes, c'est-à-dire à l'albumine végétale; elle seule peut donner naissance aux matières bleues et rouges qui se trouvent dans les fleurs. Les plantes sauvages ne s'assimilent l'azote sous aucune autre forme que sous celle d'ammoniaque. C'est encore elle qui, dans le tabac, l'héliotrope, le chénopodium, la bourrache, se transforme en acide nitrique que l'on trouve dans ces plantes, lors même qu'elles croissent sur un sol entièrement exempt de nitre. Dans ces plantes, les nitrates sont les conditions de leur existence; car elles ne réussissent bien qu'autant que la lumière solaire et l'ammoniaque leur sont offertes en profusion : la lumière solaire, parce que c'est elle qui, dans les feuilles et les tiges, effectue la séparation de l'oxigène libre; l'ammoniaque, parce que, par sa combinaison avec l'oxigène, elle forme, dans toutes les circonstances, de l'acide nitrique.

L'urine de l'homme et des animaux carnivores contient la plus grande proportion d'azote, soit à l'état de phosphate, soit à celui d'urée; cette dernière se transforme par la putréfaction en bicarbonate d'ammoniaque, c'est-à-dire qu'elle prend la forme du sel que nous retrouvons dans les

* Annales de chimie et de physique, t. LXV, p. 319.

** Le guano est déposé dans ces îlots par une foule immense d'oiseaux aquatiques qui les habitent pendant l'incubation. Ce sont les excréments putréfiés de ces oiseaux ; ils couvrent la terre d'une couche de plusieurs pieds de haut.

eaux pluviales. L'urine de l'homme est l'engrais le plus énergique pour tous les végétaux riches en azote ; l'urine des bêtes à cornes, des brebis et du cheval est moins riche en azote, mais elle en contient toujours infiniment plus que les excréments de ces animaux. L'urine des herbivores contient, outre l'urée, de l'*acide hippurique* qui, par la putréfaction, se décompose en ammoniaque et en acide benzoïque ; on retrouve l'ammoniaque comme gluten, l'acide benzoïque comme tel, dans l'*anthoxanthum odoratum*.

Si l'on compare la proportion d'azote contenue dans les excréments solides de l'homme et des animaux, on trouve qu'elle est presque nulle comparativement à celle qui est renfermée dans les excréments liquides. Cela ne peut en effet pas être autrement.

Les aliments que prennent l'homme et les animaux ne peuvent entretenir la vie qu'autant qu'ils présentent aux organes les éléments dont ils ont besoin pour leur propre reproduction ; les blés, ainsi que les herbes fraîches et desséchées qu'ils consomment, contiennent sans exception des principes riches en azote.

La quantité de fourrage, ou en général de nourriture, qu'il faut à l'animal, diminue dans le même rapport que cette nourriture est riche en principes azotés ; elle augmente au contraire dans le même rapport que cette nourriture en contient moins.

On peut entretenir la vie d'un cheval en ne le nourrissant qu'avec des pommes de terre, qui contiennent fort peu d'azote ; mais cette vie est une inanition lente ; le cheval ne gagne ni en masse ni en force, et succombe aux plus légers efforts.

Les quantités énormes de riz que les Indiens prennent dans leurs repas étonnent l'Européen ; la raison en est fort simple, le riz est la céréale la plus pauvre en azote.

Il est clair que l'azote des plantes et des graines qui servent de nourriture aux animaux est employé pour l'assimilation ; après la digestion, les excréments de ces animaux doivent être privés d'azote, et s'ils en contiennent, cela provient de quelques sécrétions biliaires ou intestinales. Du reste, de toute manière, ils contiennent toujours moins d'azote que les aliments consommés.

Les excréments de l'homme sont les plus azotés de tous, parce que, pour lui, manger c'est non seulement la satisfaction d'un besoin, mais en même temps une source de jouissances, de sorte qu'il consomme plus d'azote qu'il ne lui en faut : c'est cet excès qui passe alors dans ses excréments.

Ainsi, par le fumier animal, on ramène toujours dans le sol moins de matières azotées que l'on n'en enlève par les récoltes ; mais on y apporte toujours une plus grande quantité de la substance nutritive qu'aurait fournie l'atmosphère seule. La véritable question scientifique pour le cultivateur se réduit donc à savoir utiliser convenablement l'aliment azoté des plantes, que les excréments de l'homme et des animaux produisent par la

putréfaction. S'il ne l'apporte pas dans ses champs sous une forme convenable, cet aliment est perdu pour lui en plus grande partie. Un tas de fumier mal employé ne lui serait pas plus utile qu'à son voisin; au bout de quelques années, il trouverait à sa place les débris carbonés des parties végétales pourries, mais parmi eux il ne rencontrerait plus d'azote, celui-ci s'étant dégagé en totalité à l'état de carbonate d'ammoniaque.

Tout excrément animal est une source d'ammoniaque et d'acide carbonique, qui dure tant qu'il renferme de l'azote; dans chaque période de sa pourriture, il dégage, lorsqu'on l'humecte d'eau, de l'ammoniaque, que l'on reconnaît à son odeur ou aux vapeurs blanches épaisses qui se développent par l'approche d'un corps humecté d'un acide. Cette ammoniaque s'infiltre dans le sol, de sorte que la plante trouve en elle une source d'azote bien plus féconde que ne le serait l'atmosphère. Mais c'est bien moins de la quantité d'ammoniaque amenée à la plante par les excréments animaux, que de la forme sous laquelle elle y est introduite, que dépend cette efficacité du fumier.

Les plantes sauvages reçoivent par l'atmosphère ordinairement plus d'azote sous la forme d'ammoniaque qu'elles n'en ont besoin pour leur développement; car l'eau qui se vaporise à travers les fleurs et les feuilles éprouve une fermentation putride, propriété spéciale aux matières azotées.

Les plantes cultivées reçoivent de l'atmosphère la même quantité d'azote que les plantes sauvages, la même que les arbres et les arbrisseaux; mais elle ne suffit pas aux besoins de l'agriculture.

L'économie agricole se distingue essentiellement de l'économie forestière en ce qu'elle vise surtout à la production de l'azote sous une forme qui se prête à l'assimilation, tandis que dans cette dernière on a pour but principal de produire du carbone.

Le carbonate d'ammoniaque, que les eaux pluviales amènent sur le sol, ne passe qu'en partie dans les plantes, car avec l'eau qui s'évapore, il s'en volatilise constamment une certaine quantité; ce que le sol reçoit à de plus grandes profondeurs, ce qui par la rosée est amené immédiatement aux feuilles, ce qu'elles absorbent de l'air avec l'acide carbonique, peut être uniquement employé à l'assimilation.

L'urine, dont les excréments solides de l'homme et des animaux sont imprégnés, contient l'ammoniaque à l'état de sels, ainsi sous une forme où elle a entièrement perdu sa volatilité. Aussi, lorsqu'on l'offre aux plantes dans cet état, il ne s'en perd pas la moindre quantité; elle se dissout alors dans l'eau et pénètre dans la plante par les spongioles.

Influence du plâtre sur la végétation. — L'influence si favorable du plâtre sur la végétation des prairies provient tout simplement de ce que ce corps fixe l'ammoniaque de l'atmosphère, et empêche l'évaporation de celle qui s'est condensée avec les vapeurs d'eau. Le carbonate d'ammoniaque, dissous dans l'eau de pluie, se décompose avec le plâtre

de la même manière que dans les fabriques de sel ammoniaque ; il se produit du sulfate d'ammoniaque soluble et du carbonate de chaux. Peu à peu tout le plâtre disparaît, mais son action continue tant qu'il en reste encore une trace.

On avait comparé l'action du plâtre et de beaucoup d'autres sels à celle des épices, qui, en exaltant l'activité de l'estomac et des intestins, rendent ces organes plus aptes à la digestion. Mais la plante ne contient pas de nerfs; il n'existe pas de substance qui puisse l'enivrer, l'endormir ou la rendre folle ; s'il manque une matière azotée à une feuille, celle-ci ne pourra point contribuer à l'accroissement d'une plante, même dans le cas où il y aurait de l'acide carbonique en abondance; on ne peut remplacer par aucune substance étrangère la substance propre, nécessaire aux fonctions assimilatrices d'un de ses organes.

Il est vrai que de petites quantités d'épices, mélangées aux aliments de l'homme, produisent un effet très favorable. Mais aux plantes, on donnerait l'épice toute seule, sans y ajouter les aliments proprement dits.

L'effet du plâtre comme stimulant, de même que celui du chlorure de calcium, consiste donc à fixer dans le sol l'azote, ou plutôt l'ammoniaque, principe indispensable à la végétation.

Pour se faire une idée nette de l'efficacité du plâtre, il suffit de noter qu'une livre de plâtre cuit fixe autant d'ammoniaque dans le sol que 6250 livres d'urine de cheval * pourraient lui en amener, en supposant que l'azote de l'acide hippurique et de l'urée soit absorbé par le plâtre, sans la moindre perte, sous forme de carbonate d'ammoniaque.

Si l'on admet maintenant, d'après Boussingault **, que l'herbe contient un centième de son poids d'azote, une livre d'azote que l'on y amène de plus augmentera le rendement de la prairie de 100 livres de fourrage sec ; or, cet excès sera la conséquence de l'action de 4 livres de plâtre.

L'eau est la condition la plus indispensable pour l'assimilation du sulfate d'ammoniaque qui se produit, et en général pour la décomposition du plâtre si peu soluble *** ; ce qui fait que dans les prairies et les champs secs l'influence du plâtre n'est pas sensible, tandis que sur eux le fumier animal se montre efficace, en raison de l'assimilation du carbonate d'ammoniaque gazeux qui s'en dégage. La décomposition du plâtre par le carbonate d'ammoniaque ne s'opère pas tout d'un coup, mais elle est lente, parce que la quantité de carbonate dans l'eau de pluie

* D'après Fourcroy et Vauquelin l'urine de cheval renferme :

Hippurate de soude	2,4
Urée	0,7
Sels et eau	96,9
	100,0

** Annal. de chim. et de phys., t. LXIII, p. 243.

*** 1 partie de plâtre exige 400 parties d'eau pour se dissoudre.

est restreinte dans des limites étroites ; ce qui explique pourquoi son efficacité se conserve pendant plusieurs années.

Influence de l'argile cuite sur la végétation. — L'amendement des champs avec de l'argile cuite ne s'explique pas moins facilement. Jusqu'à présent, on attribuait la fertilité des sols ferrugineux en partie à l'absorption de l'humidité ; mais la terre ordinaire et sèche possède cette propriété à un degré non moins grand ; du reste, quelle influence peut-on véritablement attribuer à quelques centaines de livres d'eau qui sont réparties sur un champ dans un état où ni les racines ni les feuilles n'en peuvent tirer profit ?

Le peroxide de fer et l'alumine se distinguent de tous les autres oxides métalliques par leur faculté de former avec l'ammoniaque des combinaisons solides. Ainsi les précipités que l'on produit par l'ammoniaque dans les sels de fer et d'alumine sont de véritables sels, dans lesquels l'ammoniaque joue le rôle d'une base. C'est cette affinité qui est cause de la propriété remarquable que possèdent tous les minéraux riches en peroxide de fer et en alumine d'attirer l'ammoniaque et de la retenir.

On sait que c'est à l'occasion d'une recherche judiciaire que Vauquelin découvrit que la rouille contient toujours une certaine quantité d'ammoniaque. Chevallier trouva plus tard que l'ammoniaque forme une partie essentielle de tous les minéraux ferrugineux, et que la sanguine même, non poreuse, contient près de 1 pour cent d'ammoniaque. Bouis observa que l'odeur particulière qui se développe lorsqu'on humecte les minéraux argileux, provient en partie d'une émanation d'ammoniaque. D'après lui, une foule de plâtres et d'argiles, la terre de pipe, et d'autres, dégagent encore au bout de deux jours, après avoir été humectés de potasse caustique, tant d'ammoniaque, qu'un papier de tournesol rougi, maintenu par dessus, est ramené au bleu.

Un sol ferrugineux, ainsi que l'argile cuite, dont l'état poreux favorise l'absorption des gaz encore davantage, aspire pour ainsi dire l'ammoniaque, et l'empêche de se volatiliser, en la fixant, comme le ferait un acide que l'on aurait étendu sur le sol. Par chaque pluie, l'ammoniaque que le sol a absorbée se dissout dans l'eau, et est présentée dans cet état à la plante.

Influence du charbon sur la végétation. — Le poussier de charbon exerce sous ce rapport une action non moins énergique ; récemment calciné, il surpasse même tous les corps connus par sa faculté de condenser dans ses pores le gaz ammoniaque ; car 1 volume de charbon absorbe 90 volumes d'ammoniaque, qui s'en dégage simplement par l'humectation (Saussure).

Le bois pourri, celui de chêne surtout, se rapproche à cet égard beaucoup du charbon ; car dans le vide, et lorsqu'il est exempt d'eau, il en prend 72 fois son volume.

D'après cela, les propriétés de l'humus s'expliquent facilement. Ce corps, qui n'est autre chose que du ligneux en pourriture, est donc non

seulement une source continue d'acide carbonique, mais aussi d'azote.

Conclusions. — Puisque l'on trouve de l'azote dans tous les lichens qui poussent sur les rocs de basalte ; que les champs produisent plus d'azote qu'on ne leur amène comme aliment ; que l'on rencontre de l'azote dans tous les terrains, dans des minéraux même qui ne se trouvent jamais en contact avec des matières organiques ; que dans l'atmosphère, dans les eaux de pluie et de fontaine, dans tous les terrains, on retrouve cet azote sous la forme d'ammoniaque, comme produit de la combustion lente ou de la putréfaction des générations antérieures ; que la production des principes azotés enfin augmente dans les plantes avec la quantité d'ammoniaque qu'on leur amène dans le fumier animal ; l'on peut en conclure en toute sûreté que *c'est l'ammoniaque de l'atmosphère qui fournit l'azote aux plantes.*

Il résulte de ce qui précède que l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau renferment dans leurs éléments les conditions nécessaires à la production de tous les principes des êtres vivants. Ces trois corps sont les produits ultimes de la putréfaction et de l'érémacausie de toutes les races animales et végétales. Tous les produits de la force vitale, si nombreux et si variés, tous, après la mort, retournent aux formes primitives dans lesquelles ils ont pris naissance. La mort, la dissolution complète d'une génération, est toujours la source d'une génération nouvelle.

DES PRINCIPES INORGANIQUES DES VÉGÉTAUX.

L'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau sont des corps indispensables à toutes les plantes, parce qu'ils renferment les éléments dont se composent tous leurs organes. Cependant, pour le développement de certains organes destinés à des fonctions particulières, spéciales pour chaque famille, les plantes exigent encore d'autres matières que leur offre la nature minérale.

Ces matières, nous les retrouvons, bien qu'à l'état d'altération, dans la *cendre* des végétaux. Leurs proportions varient généralement suivant la nature du sol.

Les racines des plantes se comportent envers les substances solubles déposées dans la terre, comme une éponge qui s'imbibe de tous les liquides qu'elle rencontre. Les matières qui sont ainsi introduites dans les végétaux y demeurent en quantité plus ou moins grande et sont rejetées au dehors, suivant qu'elles sont ou non susceptibles d'être assimilées. Dans la graine de toutes les graminées, par exemple, il se trouve toujours du phosphate de magnésie en combinaison avec de l'ammoniaque ; ce sel est contenu dans l'enveloppe externe et soyeuse, et passe avec la farine dans le pain, et avec le moût dans la bière ; le son de la farine en contient la plus grande partie. C'est également ce sel qui constitue les concrétions intestinales que l'on rencontre souvent dans les

chevaux de meunier, et qui, parfois, ont un poids de plusieurs livres. C'est encore lui qui se dépose dans la bière sous la forme d'un sédiment blanc lorsqu'on y mélange de l'ammoniaque.

La plupart des plantes, et l'on peut même dire toutes, renferment des acides organiques, dont la composition et les propriétés sont extrêmement variées; tous ces acides sont unis à des bases, soit à de la potasse ou à de la soude, soit à de la chaux ou à de la magnésie; il n'est que peu de plantes qui renferment des acides organiques libres. Ce sont évidemment ces bases qui prennent part à la formation des acides; ainsi, à mesure que ces derniers disparaissent, pendant la maturation des fruits, on voit dans les raisins, par exemple, diminuer dans la sève la proportion de potasse.

Les bases se rencontrent en moindre quantité dans les parties des plantes où l'assimilation est le plus forte, comme dans le corps ligneux; leur proportion atteint un maximum dans les organes qui effectuent l'assimilation: ainsi les feuilles contiennent plus de potasse, et donnent par conséquent plus de cendres que les branches; ces dernières elles-mêmes en sont plus riches que le tronc (Saussure). Avant la floraison l'herbe des pommes de terre renferme plus de potasse qu'après (Mollerat).

Oxides métalliques contenus dans les plantes.— Dans les différentes familles végétales on rencontre les acides les plus variés. Qui voudrait prétendre que leur présence est l'effet du hasard; que l'acide fumarique dans la fumeterre, l'acide oxalique dans les lichens, l'acide quinique dans les quinquinas, l'acide roccellique dans le *roccella tinctoria*, l'acide tartrique dans les raisins, tant d'autres acides organiques enfin, se sont produits fortuitement? Il faut bien se persuader du contraire; ces acides sont tous destinés à remplir certaines fonctions pendant la vie des plantes, ils sont tous indispensables à leur existence.

Si cette proposition est vraie, et nous ne croyons pas qu'on puisse la contester, il est certain que les bases alcalines doivent également être nécessaires à la végétation, car tous les acides que les plantes renferment s'y trouvent à l'état de sels neutres ou acides. Il n'y a pas de plante qui, après l'incinération, ne laisse de cendre carbonatée, où il manquerait par conséquent des sels à acides végétaux.

Considérés sous ce point de vue, les oxides métalliques acquièrent beaucoup d'importance pour la physiologie et l'agriculture, car il est clair que si la vie des plantes est liée à leur présence, leur proportion devra être aussi invariable que la capacité de saturation des acides contenus dans les plantes. Or, comme il n'y a pas de raison qui nous autorise à croire que la plante, en se développant librement. produise une plus grande quantité de l'acide particulier qu'il ne lui en faut précisément pour son existence, il est naturel qu'une plante, quelle que soit la nature du sol, contienne toujours une quantité constante et invariable de base alcaline.

Pour bien éclaircir ce point, il est à peine nécessaire de rappeler que

toutes ces bases alcalines peuvent se remplacer dans leur manière d'agir. Notre conclusion ne se trouve aucunement modifiée lorsqu'une certaine base se rencontre dans un individu, tandis qu'elle manque dans un autre de la même espèce.

Si notre manière de voir est exacte, il faut que la base manquante soit remplacée par une autre possédant le même mode d'action, c'est-à-dire par un équivalent d'une autre base. D'après cela, le nombre des équivalents de ces bases restera invariable, et la quantité d'oxigène de toutes les bases alcalines prises ensemble devra rester la même dans toutes les circonstances.

Ce raisonnement ne s'applique, bien entendu, qu'aux bases alcalines qui entrent dans la constitution des plantes à l'état de sels d'acides organiques. Ces sels, on les retrouve dans les cendres, sous forme de carbonates, dont la quantité est facile à déterminer.

Th. de Saussure et Berthier ont fait une série d'analyses de cendres végétales, d'où l'on pouvait tirer cette conclusion immédiate, que la nature du sol exerce une influence marquée sur la proportion des oxides métalliques contenus dans les plantes. Ainsi, la cendre de pin du mont Bréven contenait de la magnésie, qui manquait dans la cendre du même arbre pris sur le mont La Salle; les quantités de potasse et de chaux des arbres des deux localités étaient également fort différentes. On aurait tort, ce me semble, de croire que la présence de ces bases n'a aucun rapport avec le développement des plantes. Si cela n'était pas, il serait vraiment bizarre que les expériences dont nous parlons en continssent précisément la preuve.

Les cendres des deux pins, d'une composition si différente, contiennent, d'après l'analyse de Th. de Saussure, un même nombre d'équivalents d'oxides métalliques; ou, ce qui est la même chose, la quantité de l'oxigène de toutes les bases, prises ensemble, est la même dans l'un et l'autre arbre.

Cent parties de cendres de pin du mont Bréven contiennent * :

Carb. de potasse	3,60	quant. d'oxig.	de la potasse	0,41	9,01 oxig.
Carb. de chaux	46,34	—	de la chaux	7,33	
Carb. de magnésie	6,77	—	de la magnésie	1,27	
Total des carb.	56,71				

Cent parties de cendres de pin du mont La Salle renferment ** :

Carb. de potasse	7,36	quant. d'oxig.	de la potasse	0,85	8,95 oxig.
Carb. de chaux	51,19	—	de la chaux	8,10	
Carb. de magnés.	0,00				
Total des carb.	58,55				

* 1,000 parties de ce bois donnèrent 11,87 p. de cendre.

** 1,000 parties de ce bois donnèrent 11,28 p. de cendre.

Les nombres 9,01 et 8,95, qui expriment la quantité d'oxigène de toutes ces bases, dans les deux cendres, sont aussi rapprochés qu'on peut le désirer.

Si l'on compare ensemble les analyses que Berthier a faites de deux cendres de sapin, dont l'une provenait de Norwége, l'autre d'Allevard (département de l'Isère), on trouve dans l'une 50 pour cent, dans l'autre 25 pour cent de sels solubles ; à peine pourrait-il y avoir dans deux espèces de plantes différentes une plus grande différence sous le rapport de la quantité des bases alcalines, et pourtant les quantités d'oxigène des bases réunies sont égales.

Cent parties de cendres de sapin d'Allevard renferment :

Potasse et soude	16,8	quantité d'oxigène *	3,42
Chaux	29,5	—	8,20
Magnésie	3,2	—	1,20
	49,05		12,82

Dans cette cendre, la potasse et la soude n'étaient unies qu'en partie à des acides végétaux, une autre partie s'y trouvait à l'état de sulfate, de phosphate et de chlorure. Dans 100 parties il y avait 3,1 acide sulfurique, 4,4 acide phosphorique et 0,3 acide hydrochlorique, qui saturent ensemble une quantité de base contenant 1,20 d'oxigène, nombre qu'il faut retrancher de 12,82. On a, d'après cela, 11,62 pour la quantité d'oxigène contenue dans les bases combinées avec les acides organiques.

100 p. de cendres de sapin de Norwége contiennent :

Potasse	14,10	quantité d'oxigène		2,40
Soude	20,70	—	—	5,30
Chaux	12,30	—	—	3,45
Magnésie	4,35	—	—	1,69
	51,45			12,84

Si l'on déduit de 12,84 la quantité d'oxigène des bases qui se trouvaient dans cette cendre, combinées avec l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, c'est-à-dire le nombre 1,37, il reste pour l'oxigène des bases unies aux acides végétaux, le nombre 11,47.

Cette concordance remarquable ne peut pas être fortuite, et si de nouvelles recherches viennent la confirmer encore dans d'autres espèces de végétaux, on ne saurait vraiment l'interpréter autrement que nous ne l'avons fait. On ignore sous quelle forme la silice, l'oxide de manganèse et l'oxide de fer sont contenus dans la plante, on sait seulement qu'on peut extraire la potasse, la soude et la magnésie, de toutes les parties de la

* Les deux bases y étant supposées par poids atomiques égaux.

plante, en les épuisant par l'eau, sous la forme de sels à acides végétaux. La chaux est dans le même cas lorsqu'elle n'y est pas contenue à l'état d'oxalate insoluble.

Il faut se rappeler que dans les diverses espèces d'*oxalis*, il se trouve de l'acide oxalique et de la potasse, et cela jamais à l'état de sel neutre ou de quadroxalate, mais toujours à l'état de bioxalate, quel que soit le sol où croisse la plante. Dans les raisins on rencontre la potasse toujours à l'état de tartre, c'est-à-dire de sel acide, jamais à celui de sel neutre.

Des recherches exactes et faites avec soin sur les cendres de plantes de la même espèce, et venues dans des terrains différents, avanceraient beaucoup la physiologie, en décidant si le fait remarquable que nous venons de signaler constitue véritablement une loi définie pour chaque famille végétale. Il s'agirait d'examiner si chaque famille peut être caractérisée par un certain nombre constant, exprimant la quantité d'oxigène contenue dans les bases unies aux acides végétaux. Il est à présumer que des investigations entreprises dans cette direction conduiront à un résultat important. Si la production de quantités définies et constantes de sels végétaux est dans un certain rapport avec les organes, et que ces sels leur soient indispensables pour remplir leurs fonctions, les plantes devront, par exemple, absorber toujours de la potasse ou de la chaux, et si elles n'en trouvent pas assez, remplacer la quantité manquante par une proportion correspondante d'autres bases alcalines. Si aucune de ces bases n'est offerte à la plante, celle-ci ne pourra se développer et succombera. Ainsi, la graine de *salsola kali* semée dans de la terre ordinaire donne une plante qui renferme de la potasse et de la soude; la graine de la nouvelle plante en produit une autre qui ne renferme que des sels de potasse, avec des traces seulement de chlorure de sodium. (Cadet.)

Importance des bases alcalines pour la végétation. — Puisque dans les plantes on rencontre aussi des alcalis végétaux en combinaison avec des acides organiques, c'est une raison de plus pour admettre que les bases alcalines en général sont nécessaires au développement des plantes. Ainsi, dans les pommes de terre qu'on fait pousser dans les caves, dans des circonstances où la terre ne peut leur offrir des bases minérales, il se produit, et cela particulièrement dans les longues pousses qui se dirigent vers la lumière, un véritable alcali, la *solanine*, dont on ne rencontre de trace dans aucune partie des pommes de terre cultivées dans les champs.

Dans tous les quinquinas il se trouve de l'acide quinique, mais les quantités les plus variables de quinine, de cinchonine et de chaux. On peut juger assez exactement de la quantité des alcaloïdes inorganiques par la quantité des bases minérales qui restent après l'incinération. Le maximum des premières bases correspond à un minimum des dernières, absolument comme cela doit être si ces bases se substituent réellement l'une à l'autre suivant leurs équivalents.

On sait également que la plupart des espèces d'opium renferment de l'acide méconique en combinaison avec des quantités extrêmement variables de narcotine, de codéine, de morphine, etc.; la quantité de l'une des bases augmente toujours à mesure que celle de l'autre diminue. Les plus petites quantités de morphine se trouvent constamment accompagnées d'un maximum de narcotine.

Dans plusieurs espèces d'opium on ne peut découvrir aucune trace d'acide méconique *, mais pour cela l'acide n'y manque pas d'une manière absolue; il se trouve au contraire remplacé par un autre acide minéral, savoir, par l'acide sulfurique, et lorsque les deux acides se rencontrent, leur quantité se trouve toujours dans une certaine corrélation.

Mais si, comme la composition du suc des papavéracées paraît le faire croire, un acide organique peut être remplacé dans une plante par un acide inorganique, sans que le développement du végétal en souffre, à plus forte raison cela devra-t-il pouvoir se faire pour des bases inorganiques.

Dans la culture, lorsque des influences extérieures agissent sur le développement des végétaux, les rapports ne peuvent pas toujours être si constants; mais cela est fort naturel.

Si l'on arrose la terre, dans laquelle fleurit une hyacinthe blanche, avec le suc de *phytolacca decandra* **, on voit, au bout d'une ou de deux heures, les fleurs blanches prendre une couleur rouge; elles se colorent ainsi devant nos yeux, cependant à la lumière solaire, cette teinte disparaît après deux ou trois jours, et les pétales reprennent alors leur couleur primitive. Evidemment, le suc rouge a passé dans toutes les parties de la plante, sans s'altérer chimiquement et sans nuire par sa présence à la plante. Ainsi on ne pourrait certes pas soutenir que ce suc ait été nécessaire à l'existence de la plante. L'état dans lequel on avait mis celle-ci n'était pas durable, et dès que la fleur est redevenue incolore, le végétal a rejeté tous les principes de la matière colorante qu'on y avait introduite. Si un seul de ces principes avait pu servir aux besoins de la plante, elle l'aurait retenu seul, tout en sécrétant les autres qui étaient superflus.

Le même cas doit absolument se présenter, si l'on arrose une plante avec une solution de chlorure de calcium, de salpêtre, de nitrate de strontiane; ces sels s'introduiront dans la plante, comme dans l'expérience précédente, et, en la brûlant immédiatement après, on y retrouvera naturellement les bases de ces sels. Leur présence est alors purement fortuite, et l'on n'en pourrait pas inférer pour cela que la présence d'autres bases y fût superflue. Par les belles expériences de Macaire Princep, on sait que les plantes dont les racines sont maintenues d'a-

* En traitant 150 kilogrammes d'opium, Robiquet n'a obtenu, une fois, pas une trace de méconate de chaux, tandis que d'autres espèces lui en ont donné des quantités considérables. (Ann. de Chim. et de Phys., t. LIII, p. 425.)

** Biot, dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1er semestre 1837, p. 12.

bord dans une solution étendue d'acétate de plomb, et enfin dans de l'eau distillée, cèdent à cette dernière de l'acétate de plomb, ce qui prouve qu'elles rendent au sol où elles croissent ce dont elles n'ont pas besoin pour leur existence.

Si l'on arrose avec une solution de nitrate de strontiane une plante qui est exposée, à la fois, à la lumière solaire, à la pluie et à l'atmophère, le sel, qui est d'abord absorbé, est rejeté de nouveau par les racines; toutes les fois qu'on mouille la terre il s'y imbibe davantage, de sorte qu'à la fin la plante n'en contient plus du tout.

Revenons maintenant aux deux sapins dont les cendres ont été examinées par un des analystes les plus distingués de l'époque : l'un des sapins croît en Norwége, dans un terrain dont les parties constituantes ne changent jamais, mais auquel les eaux de pluie amènent constamment des sels solubles, et parmi eux du sel marin. D'où vient donc, demandera-t-on, que la cendre de ce sapin ne renferme pas une trace sensible de sel marin, quoiqu'il soit prouvé qu'après chaque pluie ses racines ont dû en absorber? D'après les expériences directes et positives qu'on a faites sur d'autres plantes, on peut s'expliquer cette absence du sel marin en l'attribuant à la faculté des organes de rendre à la terre tout ce qui ne leur est pas nécessaire.

La valeur de ces faits étant bien reconnue, il faut que les bases alcalines qu'on trouve dans les cendres végétales soient indispensables à l'existence des plantes.

Considéré sous ce point de vue, le développement complet d'une plante dépend donc de la présence d'alcalis ou de terres alcalines. Si ces bases sont entièrement exclues, l'accroissement des plantes doit nécessairement s'arrêter.

Comparons maintenant, pour arriver à des applications positives, deux espèces de bois qui renferment des quantités inégales de bases alcalines. L'une d'elles pourra évidemment se développer avec vigueur dans certains terrains, où l'autre ne végétera que d'une manière chétive. Or, 10,000 parties de bois de chêne donnent 250 parties de cendres; 10,000 parties de bois de sapin n'en donnent que 83. La même quantité de bois de tilleul en donne 600; le froment en fournit 440 et l'herbe des pommes de terre 1500 parties (Berthier).

Dans le granit des landes sablonneuses, le pin et le sapin pourraient trouver des bases alcalines en quantité suffisante; et les chênes ne peuvent guère y prospérer. Le froment peut réussir dans le même terrain que le tilleul, parce que les bases dont il a besoin pour son entier développement s'y rencontrent également en quantité suffisante.

Ces conséquences, si importantes pour l'économie forestière et agricole, peuvent être appuyées par les faits les plus évidents.

Toutes les graminées, les équisétacées, par exemple, contiennent une grande quantité de silice et de potasse qui se trouve déposée dans la lisière des feuilles et dans la tige, à l'état de silicate de potasse.

Dans un champ de blé, la proportion de ce sel ne change pas sensiblement, car on le lui ramène sous forme d'engrais ou à l'état de paille pourrie. Mais, dans une prairie, ce rapport est tout différent : aussi jamais ne trouve-t-on sur un terrain sablonneux ou calcaire, pauvre en potasse, une verdure bien fournie, car il lui manque le principe indispensable à la plante. Le basalte, le grauwacke, le porphyre, au contraire, donnent, dans les mêmes circonstances, la meilleure terre pour les prairies, précisément parce qu'ils renferment beaucoup de potasse. Par les irrigations annuelles, la potasse est constamment remplacée; le sol lui-même est donc, par sa nature, inépuisable.

Si, d'un côté, par le plâtrage d'une prairie, on active la croissance du gazon, on enlève d'un autre côté avec le foin une plus grande quantité de potasse qu'il n'en est remplacé dans les mêmes conditions. De là vient que, au bout de quelques années, le rendement de beaucoup de prairies plâtrées diminue, et cela parce que la proportion de potasse y décroît. Si, au contraire, on ranime la végétation dans une prairie en y amenant de la cendre, ou en l'arrosant d'une lessive de cendres, c'est simplement à l'effet de la potasse ainsi introduite dans le sol qu'il faut attribuer le succès.

Dans les landes de Lunebourg (Hanovre), on parvient à conquérir sur la terre, au bout de trente ou quarante ans environ, une récolte de blé, en brûlant les bruyères (*erica vulgaris*) qui y croissent, et en répandant la cendre sur le sol. Cette plante recueille, dans ce temps si long, la potasse et la soude amenées par la pluie, et ce sont ces deux bases contenues dans la cendre qui offrent à l'avoine, à l'orge ou au seigle les oxides que ces plantes exigent pour leur développement.

Dans les environs de Heidelberg, les bûcherons ont la faveur, après l'abattage du bois pelard, d'employer la terre à leur avantage. Avant de l'ensemencer, ils brûlent toujours, sur les lieux mêmes, les branches, les racines et les feuilles, dont la cendre profite au blé qu'ils y cultivent. Dans ces contrées, le terrain où croissent les chênes est du grès, et bien que ces arbres y trouvent en quantités suffisantes les alcalis et les terres alcalines propres à leur nutrition, le même terrain, dans son état ordinaire, est stérile pour les blés.

A Bingen, sur le Rhin, on avait obtenu des résultats fort avantageux pour la vigne en faisant usage d'un engrais de rognures de corne; mais, après quelques années, le rapport des feuilles et du bois, le rendement de la vigne en général diminuèrent, au grand détriment du propriétaire, et il eut bien sujet de se repentir de s'être écarté du procédé d'engraissage usité dans ces pays et reconnu pour y être le meilleur. Par l'emploi des rognures de corne, la vigne fut surexcitée dans son développement; dans deux ou trois ans, toute la potasse qui en aurait assuré l'existence future fut ainsi consommée par la formation du fruit, des feuilles, du bois que l'on enlevait aux vignobles sans les remplacer, car l'engrais qu'on y amenait ne contenait pas de potasse.

Près du Rhin on rencontre des vignobles dont les ceps sont âgés de plus

de cent ans, mais ils atteignent cet âge seulement lorsqu'on engraisse le sol avec du *fumier de vache*, qui est le plus pauvre en azote et le plus riche en potasse, car toute la potasse que renferme la nourriture de la vache passe, comme on sait, dans les excréments.

L'un des exemples les plus curieux qui prouvent combien le sol est impropre à la végétation du froment et des graminées en général, lorsqu'une des conditions de l'accroissement des plantes vient à y manquer, nous est donné par un procédé de culture suivi par un propriétaire dans les environs de Gœttingue. Celui-ci planta sur toutes ses terres, dans le but de produire de la potasse, de l'absinthe, dont les cendres sont fort riches en carbonate de potasse. La conséquence en fut que ses terres devinrent tout-à-fait impropres à la culture du blé; elles étaient épuisées de potasse pour une dizaine d'années.

Les feuilles et les rameaux des arbres donnent la plus grande quantité de cendres, et par conséquent d'alcali. La quantité de potasse qu'on enlève aux forêts par le feuillage recueilli pour servir de litière, est bien plus considérable que celle du bois que l'on abat annuellement. L'écorce et le feuillage en contiennent 6 à 9 pour cent; les branches de pins et de sapins, passé 8 pour cent.

Avec 1325 kilogrammes de bois de sapin que l'on extrait par an d'un arpent de forêt, on enlève en tout au sol près de 0,83 pour cent de cendre et 0,057 à 0,265 pour cent d'alcalis; mais la mousse qui couvre le sol, et dont la cendre est si riche en alcali, retient, en se développant incessamment, la potasse à la surface du terrain sablonneux que l'eau pénètre si facilement; en pourrissant elle fournit une provision abondante de potasse aux racines qui la prennent sans la rendre.

D'après tous ces faits, si bien connus, il ne saurait être question d'une génération d'alcalis, d'oxides métalliques ou en général de substances inorganiques.

On s'étonne que les graminées, dont les graines servent de nourriture à l'homme, le suivent, pour ainsi dire, comme une bête domestique. C'est qu'elles suivent l'homme par la même raison que les plantes maritimes recherchent les bords de la mer et les marais salants; que les chénopodiées séjournent dans les décombres, etc. Les plantes maritimes ont besoin de sel marin; les plantes habitant les décombres exigent de l'ammoniaque et des nitrates. Or, aucune de nos céréales ne peut donner une graine qui fournisse de la farine, sans qu'elles rencontrent une quantité abondante de phosphate de magnésie et d'ammoniaque, principes qu'elles trouvent dans l'urine de l'homme et des animaux.

Quant aux plantes maritimes que l'on rencontre à plusieurs centaines de lieues de distance de la mer dans les environs de nos salines, on sait qu'elles y sont arrivées par les voies les plus naturelles. Les vents ou les oiseaux en ont répandu la graine dans ces endroits, comme sur toute la surface de la terre; mais cette graine ne s'est développée que là où elle a trouvé toutes les conditions nécessaires à son accroissement.

Dans les baissoirs de la saline de Salzhausen, près de Nidda, on trouve une foule d'épinoches de la longueur de deux pouces environ. Dans ceux de la saline de Nauheim, qui n'en est éloignée que de six lieues, on ne rencontre aucun être vivant, mais l'eau des réservoirs y est fort riche en acide carbonique et en chaux ; les parois des bâtiments sont couvertes de stalactites. Les œufs que des oiseaux y avaient apportés ont pu se développer dans l'un des réservoirs seulement ; dans l'autre se trouvaient réunies toutes les conditions pour les faire périr.

Burdach considère le sarcopte de la gale comme le produit d'un état morbide; de même, les poux chez les enfants, les coquilles dans les étangs, les plantes maritimes dans les environs des salines, les orties, certaines herbes, les poissons dans les mares de pluie, les truites dans les eaux des montagnes, etc., pourraient, d'après le même naturaliste, avoir une origine à peu près semblable. Ainsi un terrain composé de rocs désagrégés, de végétaux pourris, d'eau pluviale, d'eau salée, etc., aurait la faculté d'engendrer des coquilles, des truites et des salicornes. Quelles entraves de telles opinions ne doivent-elles pas mettre dans l'étude de la science, lorsqu'elles sont émises par un physiologiste qui jouit d'une considération méritée, et qui, par des travaux solides, s'est acquis la reconnaissance du monde savant ! C'est que tous ces points n'ont subi qu'un examen extrêmement superficiel, quoiqu'ils se prêtassent très bien à une recherche approfondie ; mais ce qui est mystérieux et abstrus est trop séduisant pour l'esprit philosophique de la jeunesse qui cherche à pénétrer les secrets de la nature, sans se munir d'une échelle comme le mineur lorsqu'il descend dans les souterrains.

N'y a-t-il pas des phénomènes plus inexplicables que ceux dont nous venons de parler ? Ainsi, ne voit-on pas des corps, résistant au feu, se volatiliser dans certaines circonstances, et entrer à la température ordinaire dans un état dont nous ne pouvons pas dire s'il est gazeux ou non? La formation des vapeurs d'eau, la gazéification, en général, est, dans ces corps, la cause de leur singulière volatilisation; un corps qui passe à l'état de gaz, un liquide qui se vaporise, communique à toutes les matières qui y sont dissoutes la faculté plus ou moins grande de prendre le même état, propriété que ces matières ne possèdent pas pour elles seules.

C'est ainsi que l'acide borique, qui fait partie des matières les plus fixes, n'éprouve pas la moindre diminution appréciable par les balances les plus délicates, lors même qu'on le chauffe au rouge-blanc : il n'est donc pas volatil ; mais sa solution aqueuse ne peut pas être évaporée même à une chaleur fort douce sans que les vapeurs d'eau entraînent une quantité sensible d'acide borique. Cette propriété est la cause pour laquelle, dans toutes les analyses des minéraux renfermant de l'acide borique, on éprouve une perte lorsqu'il en faut évaporer la dissolution. La quantité d'acide borique qui est entraînée par un pied cube de vapeur d'eau bouillante ne peut pas être découverte par les réactifs les plus sen-

sibles; et cependant, quelque petite qu'elle paraisse être, ces milliers de quintaux d'acide borique qui sont versés dans le commerce par l'Italie proviennent de l'accumulation incessante de cette quantité en apparence si peu sensible. Dans les lagunes de Castelnuovo, de Cerchiago et d'autres, on fait passer les vapeurs bouillantes qui surgissent en torrents de l'intérieur de la terre, à travers de l'eau qui s'en charge de plus en plus, de sorte qu'à la fin on en retire, par l'évaporation, de l'acide borique cristallisé. A en juger par la température de ces vapeurs, elles proviennent de profondeurs où aucun être humain, aucun animal, n'a jamais pu vivre. Combien remarquable et significative apparaît, sous ce rapport, la quantité d'ammoniaque que ces vapeurs contiennent toujours ! car, dans les grandes fabriques à Liverpool, par exemple, où l'on travaille l'acide borique naturel pour en faire du borax, on en retire, comme produit accessoire, des centaines de livres de sulfate d'ammoniaque.

Cette ammoniaque n'est pas un produit de l'économie animale, elle était présente avant toutes les générations vivantes; elle constitue une partie inhérente au globe terrestre.

Les expériences qui ont été faites par la *direction des poudres et salpêtres*, sous LAVOISIER, ont prouvé que, dans l'évaporation des lessives de nitre, les sels qui y sont contenus se vaporisent avec l'eau et occasionnent une perte dont on n'avait su se rendre compte avant d'avoir connaissance de ce fait.

Depuis longtemps, on sait que dans les tempêtes les feuilles des plantes se couvrent de croûtes salines, et cela dans la direction de l'ouragan vers la terre ferme, même sur une étendue de vingt à trente milles d'Angleterre. Mais il n'est pas besoin de tempêtes pour volatiliser ces sels; l'air qui flotte sur la mer trouble en tout temps la solution du nitrate d'argent; chaque courant, quelque faible qu'il soit, enlève avec les millions de quintaux d'eau de mer qui se vaporisent annuellement, une quantité correspondante de sels qui y sont dissous, et amène à la terre ferme du chlorure de sodium, du chlorure de potassium, de la magnésie et les autres principes de l'eau de mer *.

Cette volatilisation est également la cause d'une perte considérable dans le rendement du sel par les sources faibles. A la saline de Nauheim, M. WILHELMI, directeur distingué par ses connaissances, a prouvé jusqu'à l'évidence cette volatilisation du sel marin. Une plaque de verre fixée sur une barre élevée entre deux bâtiments, à peine éloignés l'un de l'autre de 1200 pas, se trouva le matin, après l'évaporation de la rosée, tantôt d'un côté, tantôt de l'autre, suivant la direction du vent, constamment tapissée de cristaux de sel.

* D'après MARCET, l'eau de la mer renferme en 1,000 parties :

26,600	sel marin
4,660	sulfate de soude
1,232	chlorure de potassium
5,154	chlorure de magnesium
0,153	sulfate de chaux.

La mer, qui éprouve une vaporisation continue, répand sur toute la surface de la terre des sels qu'on retrouve dans l'eau de pluie et qui sont indispensables à la végétation; on les trouve même dans la cendre de ces plantes, lors même que le sol ne pouvait pas en fournir les éléments.

Lorsque nous considérons de vastes phénomènes, notre esprit n'a plus de mesure pour établir des comparaisons, et nous rapportons tout à nous-mêmes, tout à ce qui nous entoure. Mais combien le cercle où nous vivons est-il petit par rapport à la masse entière du globe! Ce qui est à peine sensible dans un espace limité nous apparaît là grand et insaisissable. L'air ne contient qu'un millième de son poids d'acide carbonique, et quelque faible que paraisse cette quantité, elle est pourtant plus que suffisante pour approvisionner de carbone toutes les générations vivantes durant des siècles, même si ce carbone n'y était plus remplacé par elles.

L'eau de mer renferme 1/12,400 de son poids de carbonate de chaux, et cette quantité, à peine déterminable dans une livre, fournit la matière première de la coquille de ces myriades de crustacés et de coraux. Tandis que l'air ne renferme que 4 à 6/10,000 de son volume d'acide carbonique, la quantité dans l'eau de mer s'élève à plus de 100 fois plus *, et dans ce milieu où vit tout un monde d'autres plantes et d'animaux, se trouvent réunies dans l'ammoniaque et l'acide carbonique ** les mêmes conditions qui rendent possible l'existence des êtres vivants sur la surface de la terre ferme.

Les racines des plantes recueillent sans cesse les alcalis, les principes de l'eau de mer que la pluie amène, et de l'eau de source qui pénètre le sol; sans alcalis ni terres alcalines, la plupart des plantes n'existeraient pas; sans les plantes, les alcalis disparaîtraient peu à peu de la surface de la terre.

Si l'on songe que l'eau de mer contient moins d'un millionième de son poids d'iode, et que toutes les combinaisons de l'iode avec les métaux alcalins sont solubles à un haut degré dans l'eau, il faut nécessairement supposer, dans l'organisation des varechs marins, une cause qui détermine ces plantes pendant la vie à enlever à la mer l'iode, sous la forme d'un sel soluble, et à l'assimiler de manière qu'il ne puisse plus retourner dans le milieu qui l'entoure. Ces plantes recueillent l'iode comme les plantes terrestres recueillent les alcalis; elles nous fournissent des quantités d'iode qui, pour être extraites directement de l'eau de mer, exigeraient l'évaporation préalable de lacs entiers. On peut prédire que ces plantes marines ont besoin d'iodures pour se développer, et que leur existence est liée à la présence de l'iode, absolument comme la vie des plantes terrestres dépend de la présence des alcalis et des terres alcalines,

* 10,000 volumes d'eau de mer renferment 620 volumes d'acide carbonique (LAURENT, BOUILLON-LAGRANGE).

** Si l'on chauffe le résidu salin provenant de l'évaporation de l'eau de mer, dans une cornue jusqu'au rouge faible, on obtient un sublimé de sel ammoniac (MARCET).

ainsi que nous le fait supposer l'examen des cendres où ces corps se trouvent constamment.

DE LA CULTURE DES VÉGÉTAUX.

Dans les chapitres précédents, nous avons examiné les conditions de la vie des végétaux. L'ensemble des faits nous a conduit à admettre que l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau fournissent les éléments à tous leurs organes; que certains sels, oxides métalliques, ou matières inorganiques en général, sont destinés à des fonctions particulières, et que plusieurs d'entre eux ne se rencontrent que dans certaines parties des plantes. L'air atmosphérique et le sol fournissent aux feuilles et aux racines le même aliment. Le premier renferme une quantité d'acide carbonique et d'ammoniaque en proportion, pour ainsi dire, inépuisable. Le sol contient de l'humus qui constitue une source d'acide carbonique sans cesse renouvelée ; en hiver, il s'imbibe d'eau de pluie et de neige, chargée d'une quantité d'ammoniaque suffisante pour le développement des fleurs et des feuilles.

Conditions de développement.

L'insolubilité absolue dans l'eau froide des parties végétales putrescentes est une disposition non moins sage de la nature.

Quand même l'humus serait encore moins soluble que le soi-disant acide ulmique, il ne pourrait cependant pas résister au pouvoir dissolvant des eaux pluviales. Par l'irrigation des prés et par les grosses pluies continues, il serait en grande partie enlevé du sol au bout de quelques semaines. Mais il n'en est pas ainsi, car l'humus ne se dissout dans l'eau qu'autant qu'il s'est combiné avec l'oxigène, c'est-à-dire qu'il s'est transformé en acide carbonique.

A l'abri de l'humidité, l'humus se conserve pendant des années entières ; mais, dès qu'il rencontre l'eau, il convertit l'oxigène ambiant en acide carbonique ; une fois que cette transformation a eu lieu, il cesse de s'altérer davantage, car l'air, dépouillé d'oxigène, n'a plus d'action sur lui. Seulement lorsque, dans le sol où se trouve cet humus, il croît en même temps des plantes dont les racines aspirent l'acide carbonique déjà formé, la pourriture de l'humus continue.

Les plantes vivantes rendent constamment au sol ce qu'il a perdu, de sorte qu'il ne s'appauvrit guère.

Les grottes de stalactites dans la Franconie, aux environs de Baireuth et de Streitberg, sont couvertes d'un terrain fertile ; le sol au-dessus de ces grottes est rempli de végétaux en pourriture, c'est-à-dire d'humus, lequel, en présence de l'humidité et de l'air, dégage incessamment de l'acide carbonique qui se dissout dans les eaux de pluie. Celles-ci, ainsi

chargées, s'infiltrent à travers le calcaire poreux qui forme les parois et la voûte de ces grottes, et dissolvent dans leur passage une quantité proportionnée de carbonate de chaux. Arrivées à l'intérieur, elles se vaporisent en même temps que l'acide carbonique excédant, et le calcaire, en s'en séparant ainsi, tapisse les grottes de croûtes cristallisées, de la forme la plus bizarre. Certes, si l'humus était réellement contenu dans le sol à l'état d'acide ulmique, on trouverait dans peu d'endroits toutes les conditions nécessaires à la production de l'ulmate de chaux aussi bien réunies que dans ceux-ci. Car, en présence des végétaux pourris, il y a de l'eau et de la chaux dissoute; et pourtant les stalactites ne renferment aucune trace de matière végétale; elles sont, au contraire, parfaitement blanches ou jaunâtres, en partie transparentes, comme le spath calcaire, et peuvent être chauffées sans noircir: elles ne contiennent donc pas d'acide ulmique.

Dans les vieux châteaux aux environs du Rhin, de la Bergstrasse et de la Wetterau, on rencontre des caveaux construits en grès, en granit ou en basalte, et qui présentent à peu près les mêmes rapports. Ces voûtes souterraines sont couvertes d'une couche de terreau de plusieurs pieds de haut, et dans lequel se trouvent des végétaux pourrissants. Les eaux de pluie qui y tombent entraînent l'acide carbonique formé, suintent à travers la terre, et dissolvent le mortier calcaire à l'aide de l'acide carbonique qu'elles renferment; cette dissolution, en s'évaporant de nouveau dans la partie extérieure des voûtes, se couvre de petites stalactites minces et exemptes d'acide ulmique.

Or, ne sont-ce pas là des appareils de filtration construits par la nature et présentant à nos yeux le résultat d'une expérience poursuivie pendant des siècles? Si l'eau possédait la faculté de dissoudre seulement un cent millième de son poids d'acide ulmique ou d'ulmate de chaux, ne devrait-on pas en trouver à la voûte de ces caveaux et de ces grottes?

Il nous semble qu'il ne saurait guère y avoir de preuve plus rigoureuse et plus concluante en faveur de l'absence dans le sol de l'acide ulmique des chimistes.

L'opinion erronée qu'on s'était faite du mode d'action de l'acide ulmique rendait inexplicable plusieurs autres phénomènes.

Ainsi, comme on savait qu'une petite quantité de cet acide dissoute dans l'eau la colorait en jaune ou en brun, il était naturel de penser qu'un terroir serait d'autant plus fertile qu'il colorait l'eau davantage. Mais précisément aucune plante ne prospère dans un terroir très colorant, et même, comme le reconnaissent tous les jardiniers et agriculteurs, le seul fumier bien profitable aux plantes est celui qui a entièrement perdu cette propriété.

D'un autre côté, n'est-il pas connu qu'il existe une grande quantité d'acide ulmique dans l'eau qui couvre les tourbières stériles et les prairies marécageuses, où ne viennent cependant que peu de plantes?

La matière qui se dissout dans l'eau avec une couleur noire est le pro-

duit de la fermentation putride de toutes les substances animales et végétales ; sa présence dénote toujours le manque d'oxigène nécessaire à la pourriture (à l'érémacausie). A l'air, les dissolutions qui les renferment se décolorent en absorbant de l'oxigène, et il s'y précipite alors un corps noir, charbonneux, qu'on peut appeler le *charbon d'humus*.

Qu'on se représente un terroir imprégné de cette substance ; il est évident qu'il devra agir sur les racines d'une plante absolument comme s'il était constamment inaccessible à l'oxigène. Aucun végétal ne pourra s'y développer, pas plus que dans un terroir que l'on aurait mélangé avec de l'hydrate de protoxide de fer. Car les plantes périssent dans tout terroir, dans toute eau ne contenant pas d'oxigène; le défaut d'air agit sur elles absolument comme un excès d'acide carbonique.

Sur un terroir marécageux, c'est la stagnation de l'eau qui intercepte l'accès de l'air. Si elle était renouvelée elle agirait comme l'air, par son contact direct, car alors elle contiendrait toujours de l'air en dissolution. Donnez de l'écoulement au marais, et la terre, rendue à l'action libre de l'air, deviendra la prairie la plus fertile.

Les débris végétaux ou animaux, dans un terroir où l'air atmosphérique n'a point ou presque point d'accès, ne tombent pas en pourriture (en érémacausie) en raison du manque d'oxigène; mais ils entrent en fermentation putride, parce qu'il y a toujours assez d'air pour qu'elle s'établisse. Or, la fermentation putride est une des actions désoxidantes les plus énergiques. Son influence s'étend sur tout ce qui est à sa portée, sur les fibres des racines comme sur les plantes elles-mêmes. Toutes les matières susceptibles de se désoxider cèdent de l'oxigène au corps organique qui subit cette fermentation ; ainsi l'oxide de fer rouge se transforme en oxide noir intermédiaire, le sulfate de fer en sulfure de fer, etc.

Le renouvellement fréquent de l'air, l'ameublissement convenable du sol, et particulièrement le contact d'oxides alcalins, de cendres, de lignites, de chaux vive ou de carbonate calcaire, transforment la fermentation putride qui s'opérait d'abord en une véritable action oxidante ; et dès que par là toutes les matières organiques éprouvent la combustion lente, la fertilité du sol prend un notable accroissement. L'oxigène, au lieu d'être dépensé à la transformation de la matière brune et soluble en humus noir ou charbon d'humus insoluble, sert alors à produire de l'acide carbonique. Néanmoins, ce changement se fait d'une manière fort lente, et il est rare que l'oxigène soit totalement exclu par l'atmosphère d'acide carbonique qui en intercepte l'approche. Si cependant cela arrive, il en résulte des effets fâcheux pour la fertilité du sol. En voici une preuve frappante :

Dans les environs de Salzhausen, sur ce qu'on appelle les *prés de Grunschwalheim,* on remarque çà et là des parcelles de terre stériles et couvertes d'une herbe jaunâtre. Si l'on pratique dans l'une d'elles un trou de vingt à vingt-cinq pieds de profondeur, il s'en dégage violemment un torrent d'acide carbonique dont on entend fort bien le bruit à quelques pas

de distance. C'était ce gaz qui chassait du sol tout l'air, et par conséquent tout l'oxigène, ce principe qui seul vivifie les graines et les fibrilles des plantes.

L'humus, il est vrai, alimente le végétal à l'époque où les feuilles, organes extérieurs de la nutrition, ne sont pas encore développées ; l'aliment qu'il fournit contribue à multiplier les organes de la nutrition aérienne : il s'ensuit donc naturellement que sa présence ajoute à la fertilité du sol.

Certaines espèces végétales, notamment celles qui reçoivent leur nourriture de la substance même de la semence, comme les plantes tuberculeuses et bulbeuses, peuvent entièrement se passer de l'humus; il ne sert qu'à en accélérer le développement, auquel il peut même nuire dans les premiers temps, s'il est en excès.

Les parties nutritives que la jeune plante peut retirer de l'atmosphère sous forme d'acide carbonique et d'ammoniaque ont des limites fixes.

Si, par conséquent, dès le commencement du développement de la plante, le nombre des organes extérieurs produits par une alimentation trop riche du sol vient à être hors de proportion avec la quantité de ces parties, la plante ne pourra porter ni fleurs ni fruits. Dans beaucoup de cas, la nourriture aérienne ne suffit alors que pour compléter la croissance des feuilles, des tiges et des branches.

Cet effet est le même que celui qu'on observe dans les plantes de décoration, si on les transporte dans des caisses plus grandes où on permet à leurs racines de s'étendre davantage. Ces dernières, ainsi que les feuilles, absorbent tous les principes nutritifs et se développent avec un luxe auquel sont sacrifiés les organes de reproduction.

Dans les arbres nains, au contraire, en enlevant une partie des branches et par conséquent des feuilles, on empêche le développement de nouvelles branches, et l'on produit artificiellement un excès de substances nutritives qui est employé à augmenter le nombre des fleurs et le volume des fruits.

C'est encore le même but qu'on se propose dans la taille des vignes.

Principes alimentaires des végétaux.

Dans les plantes annuelles, après le développement complet du fruit, toute végétation cesse ; les branches deviennent ligneuses et les feuilles changent de couleur. Dans les plantes vivaces, au contraire, ainsi que dans les arbrisseaux, les arbres fruitiers, les arbres forestiers, il s'établit, à partir de la même époque, une nouvelle végétation qui persiste jusqu'au commencement de l'hiver; les anneaux du tronc continuent à se former, le bois devient plus compacte et plus dur. Seulement, à compter du mois d'août, l'acide carbonique absorbé par les feuilles ne sert plus à en produire de nouveau, mais il prépare une provision de substances nutritives pour l'année suivante ; au lieu du ligneux, il se forme alors de l'amidon que

la sève d'août charrie dans toutes les parties de la plante *. D'après les observations de M. Heyer, il est facile, à l'aide d'un bon microscope, d'apercevoir cet amidon logé dans le corps ligneux, sous la forme qui lui est propre. L'écorce de certains trembles et pins ** en est tellement riche qu'on peut l'en extraire en la broyant et la lavant avec de l'eau, comme la fécule des pommes de terre. On le retrouve en outre dans la souche et le chevelu de la racine des plantes vivaces.

Un hiver bien précoce ou un changement subit de température suffit pour empêcher la formation de cette provision alimentaire et pour arrêter la maturation du bois. La vigne nous offre un exemple très connu des accidents de cette espèce.

C'est de cet amidon que se forment au printemps suivant le sucre et la gomme, qui à leur tour produisent les principes non azotés des feuilles et des jeunes pousses. De là vient que dans la pomme de terre la proportion diminue à mesure que le tubercule germe ; ainsi encore le suc de l'érable perd peu à peu son sucre en même temps que les bourgeons, les feuilles et les fleurs se développent.

Poussons plus loin nos considérations : une branche d'osier, dont le ligneux est riche en granules féculents, pousse des racines et des feuilles dans l'eau distillée et dans l'eau de pluie ; mais par leur accroissement, la proportion d'amidon y devient de plus en plus faible. Cette substance a évidemment servi à la nutrition de ces organes.

De plus, M. Heyer, directeur des eaux et forêts du district de Giessen, a fait cette observation intéressante, que les branches d'osier, en végétant dans de l'eau de neige, qui, d'après ce que nous avons vu précédemment, contient de l'ammoniaque, poussent des racines trois ou quatre fois plus longues que dans l'eau pure et distillée. L'eau de pluie avec laquelle on a fait ces expériences s'est troublée peu à peu et a pris une couleur brun-jaunâtre ; l'eau distillée, au contraire, est restée claire.

La canne à sucre dans la floraison perd également une partie de la substance saccharine. Quant aux betteraves, il est positif que le sucre ne s'accumule dans la racine qu'après le développement complet des feuilles.

Ces observations si bien établies éloignent toute espèce de doute sur la part que prennent le sucre, l'amidon et la gomme à l'accroissement des plantes ; ainsi on s'explique de la manière la plus claire pourquoi ces trois principes amenés à la plante déjà développée ne contribuent en rien à sa croissance, à sa nutrition.

On a comparé les provisions d'amidon qui, vers l'automne, s'accumulent dans les plantes, à la graisse des animaux qui passent l'hiver dans l'engourdissement ; mais c'est à tort, car chez ces derniers toutes les fonc-

* Hartig. *Journal f. prakt. Chemie. par Erdmann et Schweigger-Seidel.* T. V, 217, année 1835.

** On sait qu'en Suède, dans les temps de disette, on fait servir l'écorce du pin à la panification.

tions vitales, la respiration exceptée, se trouvent suspendues; semblables à une lampe brûlant fort lentement, ils n'ont besoin pour l'entretien de la combustion pulmonaire que d'une matière riche en carbone et en hydrogène. Lorsqu'ils s'éveillent de leur assoupissement, toute la graisse est disparue, mais elle n'a pas servi à la nutrition proprement dite; aucune partie de leur corps n'a, par elle, augmenté de masse, ni subi de modification sensible.

Les plantes annuelles produisent et recueillent les principes nutritifs pour l'individu à naître, comme les plantes vivaces; c'est dans la semence qu'elles les mettent en réserve à l'état d'albumine, d'amidon et de gomme; puis quand vient la germination, ces substances sont employées au développement des radicelles et des feuilles primordiales, et ce n'est qu'après la formation de ces organes que commence la nutrition proprement dite de la plante et l'augmentation de sa masse.

D'un autre côté, chaque germe, chaque bourgeon d'une plante vivace vient s'enter sur elle comme l'embryon d'un nouvel individu, et représente la nourriture qui s'était amassée ici dans la tige et dans la racine.

A proprement parler, on ne peut appeler substances nutritives que celles qui, amenées du dehors, sont à même d'entretenir toutes les fonctions vitales de l'économie, et qui peuvent être employées par les organes à la production des principes qui leur sont propres.

Chez les animaux, c'est du sang que naît la substance de leurs muscles et de leurs nerfs; par l'un de ses éléments il entretient l'acte respiratoire; par les autres, il concourt à différentes autres fonctions vitales. Chaque partie du corps est alimentée par lui; cependant la sanguification est une fonction essentielle, sans laquelle la vie ne saurait se concevoir. Que l'on mette hors d'activité les organes générateurs du sang, et que l'on injecte du sang dans les veines d'un animal, la mort en résultera si la quantité en dépasse une certaine limite. Pareillement, s'il était possible d'introduire dans un arbre du ligneux en dissolution, on obtiendrait les mêmes effets que si l'on faisait végéter une plante tuberculeuse dans de l'empois d'amidon.

Ce sont les feuilles qui doivent engendrer l'amidon, le ligneux et le sucre; en amenant donc de l'amidon, du ligneux et du sucre par les racines, on trouble évidemment les fonctions des feuilles, et si alors l'assimilation ne peut pas prendre d'autre forme, la plante périt nécessairement. En général, pour que l'amidon, le sucre et la gomme puissent prendre part au développement des germes, des radicelles et des feuilles, il faut que la plante renferme encore d'autres substances. Ainsi un grain de froment contient dans sa propre masse les principes qui doivent former le germe et les premières fibrilles, et apparemment aussi dans le rapport exact qui est nécessaire à leur développement. Si l'on suppose que ces principes soient précisément de l'amidon et du gluten, il est clair que ce ne sera pas l'un d'eux en particulier, mais que ce seront tous les deux réunis qui prendront part à la formation des germes et des racines, car

l'un et l'autre se métamorphosent en présence de l'air, de l'humidité et d'une température convenable. L'amidon se transformant alors en sucre, et le gluten passant aussi à l'état soluble, acquièrent la faculté d'obéir à toute espèce de mouvement. Tous deux servent jusqu'à épuisement à la formation des fibrilles et des premières feuilles; mais si l'un était en excès, ce superflu resterait absolument sans emploi.

On sait que la transformation de la fécule en sucre, dans la germination des céréales, est attribuée à une matière particulière qui porte le nom de *diastase*, et qui se produit dans les premiers actes de la végétation. Le gluten lui-même peut suppléer son action, seulement l'effet s'opère alors plus lentement. En tout cas, la graine germée renferme bien plus de principe actif qu'il n'en faudrait pour transformer en sucre l'amidon qui y est contenu, car avec une partie d'orge germé on peut convertir en sucre un poids d'amidon cinq fois plus grand.

Certes, on ne saurait considérer cet excès de la diastase comme accessoire, car de concert avec l'amidon elle prend part à la formation des premiers organes, et disparaît dès qu'il se produit du sucre.

L'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau sont les substances nutritives des plantes une fois développées; mais c'est l'amidon, le sucre et la gomme qui, s'ils sont accompagnés d'une matière azotée, fournissent à l'embryon les principes nécessaires au développement de ses organes nutritifs.

Le fœtus s'alimente, l'œuf se développe d'une autre manière que l'animal qui a abandonné sa mère; l'absence de l'air, qui est sans danger pour le premier, entraînerait la mort du second; de même l'eau pure est plus salutaire aux jeunes plantes que l'eau chargée d'acide carbonique; mais au bout d'un mois c'est l'inverse (Saussure).

La formation du sucre dans les érables ne s'opère pas dans les racines, mais dans le corps ligneux. La proportion de sucre de la sève augmente lorsque celle-ci s'élève dans le tronc jusqu'à une certaine hauteur; passé ce point elle ne change plus.

De la même manière que par la germination de l'orge il se produit une matière au contact de laquelle l'amidon devient soluble et se convertit en sucre, il faut que, dans les racines de l'érable, quand une nouvelle végétation commence, il se produise une substance qui, dissoute dans l'eau, effectue, en traversant le corps ligneux, la transformation de l'amidon ou de quelque autre corps qui s'y trouve déposé. Ainsi, en introduisant du sucre dans une incision faite au tronc et refermée immédiatement, il est sûr qu'il se dissoudra dans la sève ascendante; probablement il sera consommé aux mêmes usages que celui qui s'est formé dans le tronc même. Dans tous les cas, on peut affirmer que l'intrusion de ce sucre n'empêche pas l'action de la sève sur l'amidon; seulement, comme il se trouvera dans l'arbre plus de sucre que les feuilles et les bourgeons n'en consommeront, l'excédant se séparera pour suinter à travers les feuilles ou l'écorce.

Certaines maladies des arbres, entre autres celle qu'on appelle le *miélat*,

proviennent évidemment d'une disproportion entre les quantités de matières azotées et non azotées qui lui ont été amenées.

Quelle que soit la forme que présentent les principes élaborés par la plante même, elle ne paraît, dans aucun cas, pouvoir favoriser la réparation des pertes que la plante a éprouvées et l'augmentation de sa masse. Le sucre, la gomme et l'amidon ne sont pas des aliments pour les plantes, pas plus que l'acide ulmique qui, par sa composition, se rapproche beaucoup de ces substances.

En examinant avec soin les organes des végétaux, on trouve que chaque fibre, chaque parcelle ligneuse, est entourée de sève renfermant une matière azotée; que les granules de fécule et le sucre sont déposés dans des cellules formées également par une substance azotée, et qu'enfin le suc de toutes les fleurs contient, avec une matière non azotée, une substance dans la composition de laquelle il entre de l'azote.

Le bois du tronc ne peut pas être formé dans les feuilles même à l'état de bois; mais elles doivent posséder la faculté de produire une matière propre à se transformer en bois, et celle-ci, à l'état de dissolution, doit toujours être accompagnée d'une combinaison azotée. Il est fort probable que le bois et la gliadine, l'amidon et le tissu cellulaire se forment simultanément l'un à côté de l'autre, et dans ce cas une proportion définie de chacun de ces principes est une condition essentielle de leur formation.

Toutes les circonstances étant d'ailleurs égales, les substances produites par les feuilles ne pourront être assimilées que dans le rapport de la quantité d'azote qui se trouve en présence; si l'azote vient à manquer, une certaine portion de matières non azotées reste sans emploi et est excrétée par les feuilles, les branches, l'écorce ou les racines. A cette classe de phénomènes se rattachent sans doute les exsudations de mannite, de gomme et de sucre que l'on observe sur des plantes entièrement saines *.

Ces phénomènes ont beaucoup d'analogie avec la digestion animale; en effet, pour restituer à chaque partie du corps ce qu'il perd par la respiration et l'expiration, il faut offrir aux organes digestifs une proportion déterminée d'aliments non azotés et azotés.

L'excédant de matières non azotées, s'il y en a, produit de la graisse ou traverse les organes sans subir d'altération. Ce dernier effet se remarque particulièrement chez les hommes qui se nourrissent presque exclusivement de pommes de terre; leurs fèces contiennent une grande quantité de granules d'amidon non altéré. Mais il n'en est plus de même si une proportion convenable de gluten ou de

* M. TRAPP, avocat de Giessen, possède un *clerodendron fragrans*, dont les glandes foliaires ont sécrété au mois de septembre dernier, lorsque la plante végéta dans l'appartement, de grosses gouttes incolores, qui se sont desséchées en cristaux fort réguliers de sucre candi; je ne sache pas cependant que la sève de cette plante contienne du sucre.

viande accompagne cet aliment; dans ce cas, la fécule est donc devenue assimilable.

Un cheval soumis au régime des pommes de terres et du foin conserve à peine sa vigueur; mais si outre les pommes de terre, on lui donne du pain et de l'avoine, il se porte parfaitement bien.

D'après cela, il est évident que les produits préparés par les organes d'une plante peuvent varier beaucoup, suivant la proportion des aliments qu'on leur amène. Un excès de carbone introduit par les racines sous forme d'acide carbonique, ne se transformera ni en gluten, ni en albumine, ni en ligneux, ni en aucun autre principe particulier à chaque organe, s'il n'y a pas d'azote en présence; mais il sera excrété par la plante à l'état de sucre, d'amidon, d'huile, de cire, de résine, de mannite ou de gomme, ou restera dans les cellules ou les vaisseaux assez spacieux pour le contenir.

Un excès d'aliments azotés aura pour conséquence une augmentation de gluten, d'albumine végétale et de gliadine; la sève retiendra des sels ammoniacaux si, comme dans la culture des betteraves, on donne au sol un fumier fort azoté, ou que l'on supprime l'absorption atmosphérique en effeuillant les plantes.

L'ananas, à l'état sauvage, est à peine mangeable; élevée dans un terroir bien fumé, la plante pousse une masse de feuilles, sans que le fruit en devienne plus sucré. Les pommes de terre, cultivées dans un terrain riche en humus, sont farineuses, parce qu'elles gagnent alors beaucoup de fécule; et si le terrain reçoit un bon fumier, le nombre des cellules augmente tandis que la proportion de fécule y diminue, ce qui rend les tubercules plus savonneux.

Il en est de même pour les betteraves que l'on cultive dans un sol aride et sablonneux: elles renferment alors un maximum de sucre et pas de sels ammoniacaux. Dans les terres fumées, au contraire, certaines espèces de navets * perdent leur nature farineuse, par la même raison que les pommes de terre.

La production anormale de certains principes végétaux suppose dans les feuilles une faculté assimilatrice qui doit être plus forte que toute action chimique imaginable. Pour se faire une idée de sa puissance, on n'a qu'à se rappeler qu'elle surpasse la plus forte batterie électrique, appareil avec lequel il n'est guère possible de séparer l'oxigène de l'acide carbonique. L'affinité du chlore pour l'hydrogrène, sa faculté de décomposer l'eau sous l'influence des rayons solaires et d'en expulser l'oxigène, n'est rien en comparaison de la force avec laquelle une feuille, séparée de la plante, décompose encore l'acide carbonique qu'elle avait absorbé.

Influence de la lumière sur la végétation.— On croit généralement que la lumière solaire ne peut décomposer l'acide carbonique dans les feuilles qu'autant qu'elle y arrive directement, et que la lumière réfléchie ou dif-

* Particulièrement le navet de Teltow que l'on cultive dans le pays de Brandebourg.

fuse est privée de cette faculté. C'est là une grande erreur, car, dans une foule de plantes, il se produit absolument les mêmes principes, peu importe qu'elles soient frappées par les rayons solaires ou qu'elles croissent à l'ombre; ces plantes ont, il est vrai, besoin de la lumière, mais, pour accomplir leurs fonctions, il est fort indifférent qu'elles reçoivent directement ou non les rayons du soleil. Seulement à la lumière directe, leurs fonctions s'accomplissent avec plus de vigueur et de promptitude, comme dans les actions chimiques où l'effet est plus ou moins rapide, suivant l'intensité de la lumière. C'est ainsi que le chlore et l'hydrogène s'unissent pour former de l'acide hydrochlorique; à la clarté ordinaire du jour la combinaison s'effectue dans l'espace de quelques heures; aux rayons directs, elle a lieu subitement, avec une explosion violente; dans l'obscurité complète, on n'observe pas la moindre altération dans le mélange des deux gaz.

L'huile du gaz oléfiant, mise en contact avec du chlore, sous l'influence directe des rayons solaires, donne instantanément du chlorure de carbone; à la lumière diffuse, ce dernier peut également s'obtenir, seulement il faut pour cela plus de temps. Tandis que, dans cette expérience, exécutée au soleil, il ne se forme que deux produits, l'acide hydrochlorique et le chlorure de carbone, on obtient, en opérant à la lumière diffuse, une série de combinaisons intermédiaires dans lesquelles la proportion de chlore augmente progressivement jusqu'à ce qu'enfin toute l'huile se soit transformée en deux produits absolument identiques avec ceux obtenus par la lumière directe. Dans l'obscurité, on n'observe pas non plus la moindre décomposition.

A la clarté ordinaire du jour, l'acide nitrique se décompose en oxigène et acide hyponitrique; le chlorure d'argent y noircit aussi bien qu'à la lumière solaire; beaucoup d'autres actions analogues enfin prennent la même forme à la lumière diffuse qu'à la lumière directe, et ce n'est que dans le temps nécessaire à leur accomplissement qu'on observe quelque différence. Il en doit être de même dans les plantes; le mode de nutrition est pour toutes identique, comme nous le prouvent leurs parties constituantes.

Quelle que soit la proportion d'acide carbonique amenée à une plante, si elle ne dépasse pas la quantité que les feuilles peuvent décomposer, elle sera métamorphosée en totalité. S'il y a excès, l'acide tue la plante, comme nous l'avons déjà dit. Jusqu'à un certain point, la présence de l'azote n'est pas d'une nécessité absolue pour la décomposition de l'acide carbonique.

Toutes les expériences démontrent que les feuilles vertes, séparées de la plante et placées dans de l'eau contenant de l'acide carbonique, dégagent de l'oxigène, sous l'influence des rayons solaires, en même temps que l'acide carbonique disparaît dans le liquide.

Dans cette action, il ne s'est pas trouvé d'azote en présence de l'acide carbonique. Cela prouve donc que, pour remplir une de leurs principales

fonctions, les feuilles n'exigent pas le concours de l'azote, bien que pour l'assimilation des nouveaux produits formés par la décomposition de l'acide carbonique, la présence d'une matière azotée paraisse indispensable.

Le carbone de l'acide carbonique prend dans les feuilles une nouvelle forme, sous laquelle il devient soluble et apte à être transporté dans toutes les parties de la plante. On donne aux nouveaux produits le nom de sucre lorsqu'ils ont une saveur douce; celui de gomme ou de mucus, lorsqu'ils sont insipides; enfin, celui de matières excrémentitielles, lorsqu'ils sont rejetés au dehors par les racines, par les poils ou les glandes des feuilles, etc.

Il est évident, d'après cela, que, suivant la proportion des substances nutritives amenées simultanément à la plante, la quantité et la nature des produits de la végétation pourront varier.

Toutes les parties d'une plante à l'état sauvage se développent suivant la proportion des substances nutritives fournies par le sol.

Peu importe que le terrain soit aride, ou gras et fertile; cette opération est toujours aussi complète, et ce n'est que sous le rapport de la taille du végétal et du nombre des tiges, branches, feuilles, fleurs ou fruits, que l'on observe de la différence.

Là où abondent les matières nécessaires au développement des organes, la proportion des principes azotés ou non azotés qu'ils produisent change suivant que les substances nutritives azotées ou non azotées prédominent dans le terrain.

Le développement des tiges et des feuilles, des fleurs et des fruits, est étroitement lié à certaines conditions, dont la connaissance nous permet de modifier, d'accroître même la proportion de certaines parties constituantes. La recherche de ces conditions doit être le but du naturaliste; ce sont elles qui lui apprendront à préciser les règles de l'économie rurale.

Dans aucune industrie l'application de principes judicieux n'a des effets plus salutaires et plus prompts que dans cet art si noble et si utile de l'agriculture, et pourtant, le croirait-on? les écrits des agronomes et des physiologistes n'offrent pas un seul précepte capable de nous guider avec sûreté.

Partout les méthodes d'agriculture varient, et si l'on demande la cause de ces différences, on obtient pour réponse: Les circonstances font les assolements; indice manifeste d'ignorance et de routine.

Influence des engrais. — Quant au mode d'action des engrais, les auteurs les mieux informés conviennent qu'ils manquent absolument de notions précises. En somme, on dit que les excréments des hommes et des animaux renferment un principe inconnu qui alimente les végétaux et en augmente la masse. Mais en adoptant cette opinion, on ne s'est pas donné la peine de rechercher la nature de ce principe.

Outre les conditions générales de lumière, d'humidité, de température et de principes atmosphériques, nécessaires, à titre égal, au développe-

ment de toutes les plantes, il en existe encore d'autres qui exercent une influence sur certaines familles particulières. Ces conditions spéciales résident déjà ou bien dans le sol, ou bien dans les matières offertes aux plantes comme engrais.

Or, examinons la composition du sol et de ces engrais. C'est un point qu'il faut préalablement étudier pour pouvoir établir rationnellement les principes de l'économie rurale. Les connaissances du phytologiste, de l'agronome et du chimiste sont indispensables pour atteindre ce but.

L'agriculture a pour objet principal de produire, dans les conditions les plus avantageuses, une certaine quantité ou un maximum de principes ou d'organes végétaux utiles à l'économie domestique ou à l'industrie; on y parvient en appliquant la connaissance de la nature et de la formation des matières nutritives essentielles aux plantes.

En suivant une culture rationnelle, nous serons en état de donner à chaque plante précisément ce que ses organes exigent pour fonctionner complétement.

Les substances nutritives qu'il s'agit d'offrir aux plantes doivent varier selon les parties que l'on veut spécialement multiplier. Ainsi les moyens employés pour produire de la paille fine et souple destinée aux chapeaux d'Italie, sont entièrement contraires à ceux qu'on met en usage pour engendrer dans la même plante un maximum de graine, ou dans cette graine un maximum d'azote. D'autres conditions sont enfin à remplir lorsqu'il s'agit de donner à la paille assez de grosseur et de dureté pour qu'elle résiste au poids de l'épi.

Dans la culture des végétaux, on procède à peu près de la même manière que dans l'engraissement des bestiaux. Ainsi la chair des cerfs, des chevreaux et en général du gibier, est ordinairement dépourvue de graisse, comme la chair musculaire des chevaux arabes; mais on peut en augmenter la masse, comme chez les animaux domestiques. Ceux-ci en possèdent plus, parce qu'on les nourrit de substances qui exaltent l'activité de certains organes, et qui sont capables de se transformer en corps gras, ou qu'on leur fournit une plus grande quantité de matières alimentaires, ou enfin qu'on arrête plus ou moins les fonctions respiratoires, en privant l'animal de mouvement. La volaille exige à cet effet d'autres conditions que les quadrupèdes; ainsi l'on sait par exemple que certaines doses de poussier de charbon, administrées aux oies, augmentent extraordinairement la grosseur de leur foie, au point même de les faire périr.

Dans les plantes, l'exaltation ou l'affaiblissement de l'activité vitale dépend uniquement de la chaleur et de la lumière solaire, conditions dont nous ne pouvons guère disposer à volonté; tout ce qui est en notre pouvoir, c'est de leur amener des matières qui soient propres à être assimilées par les organes, sous l'influence de l'activité déjà développée.

Or, quelles sont ces matières?

On peut aisément les découvrir, en examinant un sol qui reste con-

stamment fertile dans toutes les conditions territoriales et atmosphériques auxquelles il est soumis; la recherche de sa composition et de ses caractères nous met nécessairement à même de reconnaître quelles sont les conditions auxquelles il doit sa fertilité. C'est à l'agronome d'étudier les conséquences qui dérivent de ses caractères; au chimiste de résoudre les questions qui se rattachent à sa composition.

Nous ne pouvons nous occuper ici que de ces dernières.

Le sol où croissent les plantes s'est formé par la désagrégation de certaines roches; ses propriétés dépendent donc des principes qui prédominent dans ces dernières. Le grès, le calcaire et l'argile sont ceux qui s'y rencontrent en plus grande quantité.

Le grès et le calcaire purs, dans lesquels il n'y a pas d'autres matières minérales que la silice et le carbonate ou le silicate de chaux, sont d'une stérilité absolue.

Dans toutes les circonstances, l'argile constitue une partie essentielle des terroirs fertiles.

D'où provient cette argile? Quels en sont les éléments, quelle part prend-elle à la végétation?

L'argile résulte de la désagrégation des minéraux alumineux, parmi lesquels se rangent en première ligne les divers feldspaths à base de potasse, de soude (albite) ou de chaux (labrador), les micas et les zéolithes. Ces minéraux forment les ingrédients des roches de granit, de gneiss, de micaschiste, de porphyre, de schiste argileux, de grauwacke, de basalte, de klingstein et de lave.

Le grauwacke contient en grande partie du quartz pur, du schiste argileux et du calcaire; dans les grès, le quartz et la terre glaise sont la partie essentielle.

Le calcaire de transition et les dolomies représentent des mélanges d'argile, de feldspath, de feldstein-porphyre et de schiste argileux; le zechstein se distingue également par la grande proportion d'argile.

Le calcaire jurassien renferme 3 à 20 pour cent d'argile; le calcaire du Rauhalp (Wurtemberg) en contient 45 à 50 pour cent. Le marbre coquillier et le calcaire à gros grains sont également plus ou moins riches en argile.

Les minéraux argileux sont donc, comme on le voit, extrêmement répandus à la surface du globe. L'argile ne manque jamais dans aucun terroir fertile, et elle ne manque dans les terres propres à la culture que lorsqu'une de ses parties se trouve remplacée par d'autres principes. Elle contient évidemment une cause qui influe sur la vie des plantes et prend une part directe à leur développement, et cette cause n'est autre que la potasse et la soude, qu'on y rencontre constamment.

L'alumine de ces argiles ne prend guère qu'une part indirecte à la végétation, en raison de la propriété qu'elle possède d'attirer et de retenir l'eau et l'ammoniaque. On n'en trouve que rarement dans les cendres végétales, mais dans toutes on rencontre de la silice, qui dans la plupart

des cas ne s'introduit dans la plante que par l'intermédiaire des alcalis.

Pour se faire une idée nette de la proportion d'alcalis contenue dans l'argile, il faut se rappeler que le feldspath contient 17,75 pour cent de potasse, l'albite 11,43 de soude, le mica 3 à 5 pour cent, les zéolithes ensemble 13 à 16 pour cent d'alcalis.

D'après les analyses exactes de Ch. Gmelin, Loewe, Fricke, Meyer et Redtenbacher, on sait que les klingsteins et les basaltes renferment de 3/4 à 3 pour cent de potasse et de 5 à 7 pour cent de soude, le schiste argileux 2,75 à 3,31 de potasse, la terre glaise 1 1/2 à 4 pour cent de potasse.

Si, en partant du poids spécifique de ces diverses roches, on calcule combien de potasse est contenue dans un terroir qui provient de la désagrégation d'une couche de roche ayant une hauteur de 20 pouces et une superficie de 2500 mètres, on trouve :

Terroir prov.	de feldspath	576,000 kilogrammes.
—	de klingstein	100,000 à 200,000
—	de basalte	23,750 à 375,000
—	de schiste argileux	50,000 à 100,000
—	de glaise	43,500 à 150,000

La potasse est une partie constituante de toutes les argiles; d'après Fuchs elle est même contenue dans la marne. On l'a trouvée dans toutes celles où on l'a cherchée: ainsi dans les argiles des roches de transition comme dans celles des roches secondaires. D'après Mitscherlich, on peut en démontrer la présence dans les formations récentes des environs de Berlin, en traitant les roches par de l'acide sulfurique, évaporant à siccité et extrayant l'alun ainsi produit.

Les fabricants d'alun savent très bien que leurs lessives contiennent toujours une certaine quantité d'alun tout formé, dont la potasse provient des cendres alumineuses, résidu des lignites et des houilles.

Puisque la potasse est répandue d'une manière si extraordinaire, on conçoit aisément sa rencontre fréquente dans les végétaux. On comprend aussi pourquoi on a si peu hésité à expliquer cette présence en admettant que des oxides métalliques pouvaient être engendrés par la végétation même, et provenir, par conséquent, de l'atmosphère. Cette opinion a trouvé des partisans, même depuis le perfectionnement des procédés d'analyse. Encore aujourd'hui on rencontre des absurdités de ce genre dans les écrits de beaucoup de physiologistes : on se croirait réellement reporté à l'époque où l'on considérait le silex comme de la craie durcie, et où l'on se contentait d'interpréter tout ce qui, faute de recherches, était resté obscur, par des hypothèses plus obscures encore.

Un millième de glaise, mêlé au quartz du grès bigarré ou à la chaux des divers calcaires, fournit à une couche de terre de vingt pouces de haut assez de potasse pour que toute une forêt de pins s'y alimente pendant une année entière.

Un seul pied cube de feldspath pourvoit de potasse, pendant cinq ans, une forêt de chênes de 2500 mètres de superficie.

Dans un terroir doué d'un maximum de fertilité, l'argile est mélangée avec d'autres roches désagrégées : ainsi, avec du calcaire et du sable, dans une proportion telle qu'il livre passage, jusqu'à un certain point, à l'air et à l'humidité.

Le sol des environs du Vésuve peut être considéré comme le type des terrains fertiles ; suivant que la proportion d'argile ou de sable y diminue, le degré de fertilité décroît. D'un autre côté, son origine ignée ne permet pas d'y supposer la moindre trace de matière végétale ; et pourtant tout le monde sait que si les cendres volcaniques sont restées soumises pendant quelque temps aux influences de l'air et à l'humidité, tous les végétaux y arrivent au plus haut point de prospérité.

Or, il faut attribuer cet effet aux alcalis qu'il renferme, et qui, par la désagrégation de la roche, deviennent peu à peu aptes à l'assimilation.

Toutes les roches ont exigé des siècles pour se transformer en terres labourables. Autant de siècles s'écouleront encore avant que leur argile se soit entièrement désagrégée, c'est-à-dire qu'elle ait perdu tout son alcali.

La composition de l'eau des rivières et des sources nous fait voir combien est minime, pour une année, le pouvoir dissolvant des eaux pluviales ; car, en fait de matières étrangères, on n'y rencontre guère que du sel marin; ce qui prouve aussi que les matières portées à l'Océan par les fleuves et les rivières sont ramenées à la terre par les vents maritimes et les pluies.

La nature nous indique elle-même les conditions primitives de développement pour chaque partie des plantes. Ainsi Becquerel a démontré que les semences des graminées, des légumineuses, des crucifères, des chicoracées, des ombellifères, des conifères, des cucurbitacées, excrètent de l'acide acétique pendant leur germination. De même, Th. de Saussure a fait voir que les feuilles primordiales ainsi que les premières pousses donnent une cendre aussi chargée et même plus chargée de sels alcalins que les feuilles parfaitement développées.

Les expériences de Becquerel nous ont appris de quelle manière ces sels alcalins arrivent dans la jeune plante : l'acide acétique formé par la germination se répand dans le sol humide, se sature d'alcalis, de chaux, de magnésie, et est réabsorbé par les spongioles sous la forme de sels neutres.

Après la mort, où les parties constituantes de la plante subissent les effets de la putréfaction et de l'érémacausie, la terre reprend ce qui lui avait été enlevé.

Que l'on se représente un sol formé par la désagrégation des roches de granit, de grauwacke, de zechstein ou de porphyre, et sur lequel la végétation n'a pas changé depuis des siècles ; ce sol sera évidemment un réservoir d'alcalis qui se trouvent dans un état propre à l'assimilation.

Les belles expériences de Struve ont démontré que les sources acidules contenant de l'acide carbonique décomposent les roches renfermant

des alcalis, et se chargent ainsi de carbonates alcalins. Il est clair que les plantes elles-mêmes produisent cet effet avec non moins d'énergie lorsqu'en se décomposant, après la mort, elles engendrent de l'acide carbonique, ou que, pendant la vie, leurs racines excrètent des acides.

L'eau, l'air et les variations de température préparent les roches à l'assimilation de leurs alcalis par les plantes. Quelque faible que soit la quantité des alcalis qu'exige le végétal, elle est néanmoins indispensable à son développement.

Dans un sol qui a été exposé durant des siècles à toutes les actions désagrégeantes, mais d'où les alcalis ainsi préparés n'ont pas été enlevés, tous les végétaux qui, pour se développer, exigent des quantités notables d'alcali, pourront s'alimenter pendant longtemps. Cependant peu à peu ce sol doit s'épuiser, si les pertes d'alcalis ne sont pas compensées par de nouvelles préparations.

Les premiers colons trouvèrent dans la Virginie un sol ainsi préparé; sans avoir besoin de le fumer, ils y récoltèrent pendant tout un siècle des blés et du tabac, et aujourd'hui les mêmes contrées sont abandonnées et transformées en friches stériles, et ces mêmes produits n'y viennent plus sans engrais. Cela s'explique aisément.

Un seul arpent de ces terres a perdu, dans l'espace de cent ans, par l'absorption des feuilles, des graines et de la paille, plus de 600 kilogrammes d'alcalis; il est devenu stérile parce que ces pertes n'ont plus été proportionnellement compensées par l'effet de la désagrégation graduelle.

C'est dans cet état de préparation incomplète que se trouvent en général toutes les terres labourables de l'Europe; aussi est-on forcé de suppléer par *la jachère,* à ce qui leur manque.

On se trompe donc singulièrement en attribuant à une disparition d'humus ce qui n'est que la conséquence d'un enlèvement d'alcalis.

Transportons-nous dans les environs de Naples, connus par l'abondance de leurs céréales. Les bourgs et les villages y sont à des distances de 6 à 8 lieues, il y a peu de voies de communication, l'usage du fumier y est presque inconnu, et cependant depuis les temps les plus reculés on y cultive des blés sans rendre au sol ce qu'on lui prend. Peut-on dans un pareil terrain attribuer à l'humus une influence sensible encore après tant de siècles, quand on ne sait pas même s'il a jamais fait partie de ce sol?

Le procédé de culture que l'on suit dans ces contrées explique parfaitement cette fertilité, quoique, aux yeux de nos agriculteurs, il soit le plus mauvais de tous. On laisse reposer la terre une année sur trois, et dans cet intervalle on l'abandonne aux bestiaux qui y trouvent un chétif pâturage. Alors elle ne subit d'autre influence que celle de l'air et des intempéries de la saison, et une certaine quantité des alcalis qu'elle renferme est préparée à l'assimilation.

Il faut observer que les bestiaux qui se nourrissent sur ces terres ne leur donnent, sous forme d'excréments, aucun principe qu'elles ne possé-

dassent déjà, et même leur rendent ainsi moins qu'ils n'en reçoivent.

On admet comme principe agronomique que le froment ne peut succéder au froment ; c'est que cette céréale est, comme le tabac, un des végétaux qui épuisent le sol.

Mais si l'humus peut communiquer au sol la faculté de produire du blé, d'où vient-il que dans des terres, aussi riches en humus que certaines contrées du Brésil et de nos propres climats, les blés ne prospèrent pas en force et se penchent de bonne heure ? C'est que la tige doit sa solidité au silicate de potasse et que la graine pour se former exige du phosphate de magnésie, toutes substances qu'une terre riche en humus ne peut leur fournir. On y obtient bien des feuilles, mais pas de fruits.

Pourquoi le blé ne vient-il pas dans un terroir sablonneux ou calcaire, pauvre en argile ? Parce qu'il y manque l'alcali nécessaire à cette céréale ; peu importe alors que le reste lui soit offert en abondance.

Ce n'est certes pas le hasard qui fait que, dans les Karpathes et dans le Jura, le grès et le calcaire ne portent que des pins et des sapins, et qu'au contraire, en Bavière et dans d'autres contrées de l'Allemagne, le gneiss, le micachiste, le granit, le klingstein, le basalte, produisent les plus belles forêts de chênes et d'autres arbres à larges feuilles qui ne viennent ni dans le grès ni dans le calcaire. La raison en est que les feuilles des pins et des sapins exigent tous les ans, pour se développer, six à dix fois plus de potasse que celles des arbres à larges feuilles *, quantité que ne fournissent point les terrains sableux et calcaires.

Si dans un grès ou un calcaire on voit se développer vigoureusement le hêtre, le sorbier, la guigne sauvage, on peut être sûr que le sol renferme beaucoup d'alcali.

Doit-on s'étonner qu'en Amérique, dans des terrains couverts de cendres de pins et de sapins, qui rendent à la terre des quantités d'alcali recueillies pendant des siècles, on voie végéter avec tant de richesse les arbres à larges feuilles, de même que le *spartium scoparium*, l'*erysimum latifolium*, le *blitum capitatum*, le *senecio viscosus*, toutes plantes qui donnent une cendre fort alcaline ?

Le blé semé en remplacement de l'absinthe ne prospère pas et réciproquement ; ces deux plantes se nuisent, en ce qu'elles s'emparent chacune de l'alcali du sol.

100 parties de tiges de froment donnent, d'après H. Davy, 15,5 parties de cendres ; 100 parties de tiges d'orge sèches, selon Schrader, 8,54 cendres ; 100 parties de tiges d'avoine seulement 4,42 cendres ; pour toutes ces plantes la cendre présente la même composition.

* 1000 parties de feuilles de chêne sèches donnent 55 parties de cendres, contenant 24 parties d'alcalis solubles ; la même quantité de feuilles de pins ne donne que 29 parties de cendres, renfermant 4,6 parties de sels solubles (Saussure).

Ces résultats n'indiquent-t-ils pas clairement les besoins de la plante? Sur le même champ, qui ne fournit qu'une seule récolte de froment, on peut cultiver deux fois de l'orge et trois fois de l'avoine.

Il faut à toutes les graminées du silicate de potasse ; ce sel est amené aux prairies par les irrigations. Quant aux joncs et aux équisétacées, ils viennent de préférence dans des endroits où les principes de l'argile sont maintenus en dissolution par le mouvement des eaux. C'est que ces plantes aussi contiennent une grande quantité de silice ou de silicate de potasse, qui leur est fourni par l'argile.

La quantité de silicate de potasse que les prairies perdent tous les ans par la récolte des foins est très considérable. On peut citer ici, comme preuve, la masse vitreuse trouvée après un orage entre Manheim et Heidelberg, et qu'on avait prise pour un aérolithe ; mais l'analyse démontra que c'était simplement un amas de silicate de potasse, résidu d'une meule de foin, que la foudre avait consumée, en vitrifiant ses cendres.

Pour la plus grande partie des plantes, la potasse n'est pas l'unique condition de leur existence ; nous avons déjà fait observer que, dans beaucoup d'entre elles, elle peut être remplacée par de la chaux, de la magnésie ou de la soude ; cependant ces alcalis ne leur suffisent pas.

Dans toutes les cendres végétales qu'on a examinées, il s'est trouvé de l'acide phosphorique uni à des alcalis et à des terres alcalines ; la plupart des semences en contiennent une certaine quantité ; celles des céréales surtout sont riches en acide phosphorique, en combinaison avec de la magnésie. Le phosphate de magnésie est même pour elles un principe essentiel, sans lequel elles ne peuvent pas se développer et n'arrivent jamais à maturité.

Toutes les terres labourables, même les landes de Lunebourg, contiennent des phosphates en quantité très notable. De même on les a trouvés dans toutes les eaux minérales où l'on s'est donné la peine de les chercher.

Les bancs de galène, qui sont le plus rapprochés de la surface du sol, renferment du phosphate de plomb cristallisé ; le schiste siliceux aussi, qui forme des bancs si puissants, est souvent tapissé de phosphate d'alumine (wawellite). Enfin on trouve également du phosphate de chaux (apatite) dans les blocs volcaniques du lac de Laach.

Du sol l'acide phosphorique se rend dans les graines, les feuilles et les racines des plantes ; de celles-ci dans les organes des animaux où il est employé à la préparation des os et des principes phosphorés du cerveau. Par les viandes, le pain, les légumes, il entre même dans le corps bien plus de phosphore qu'il ne lui en faut, et cet excédant est rejeté au dehors par l'urine et les excréments solides.

On peut se faire une idée de la grande quantité de phosphate magnésien contenue dans le blé, en se rappelant que les concrétions déposées dans le cœcum des chevaux nourris avec du foin et de l'avoine, se com-

posent presque exclusivement de phosphate de magnésie et d'ammoniaque *.

Outre la silice, la potasse et l'acide phosphorique, les plantes tirent du sol encore d'autres substances, et particulièrement des sels. Il est probable que ceux-ci peuvent remplacer en partie les principes dont nous venons de parler; sous ce rapport, le sel marin, le sulfate de potasse, le nitre, et le chlorure de potassium qu'on rencontre dans certaines plantes, semblent s'y comporter comme principes nécessaires. Le schiste argileux contient généralement des mélanges d'oxide de cuivre; le micachiste renferme des fluorures. De légères quantités de ces principes entrent dans les plantes; on ne saurait toutefois affirmer qu'elles leur soient indispensables.

Dans certains cas, le fluorure de calcium semble remplacer le phosphate de chaux dans les os et les dents. Du moins on ne pourrait s'expliquer sans cela pourquoi la présence constante de ce fluorure dans les ossements des animaux antédiluviens peut servir à les distinguer des ossements des races postérieures. Les os crâniens d'hommes trouvés à Pompéji sont aussi riches en fluorure que les ossements des animaux antédiluviens. Si, après les avoir pulvérisés, on y verse de l'acide sulfurique, et qu'on ferme le vase qui contient le mélange, on en trouve les parois intérieures fortement attaquées (Liebig). D'après Berzélius, les os et les dents des animaux de l'âge actuel n'en contiennent que des quantités peu sensibles.

Une autre circonstance remarquable se présente encore dans le développement des plantes. Saussure a observé que la quantité des mêmes principes qu'elles tirent du sol varie suivant les époques de leur accroissement. Ainsi, le froment lui a fourni, un mois avant la floraison, 79/1000 de cendres; pendant la floraison, 54/1000, et après la maturation, 33/1000. Il est clair qu'après la première de ces deux époques, il a rendu au sol une partie de ses principes organiques, mais le phosphate de magnésie est resté dans la graine.

Il résulte de ce qui précède que la jachère est la période de la culture où la terre est abandonnée à une désagrégation progressive, sous l'influence de l'atmosphère, désagrégation qui a pour résultat de préparer à l'assimilation de nouvelles quantités d'alcali.

L'ameublissement convenable de la terre en jachère doit nécessairement en accélérer la désagrégation; du reste, il est indifférent, pour le but qu'on se propose dans la culture, que, pendant cette période, le sol se couvre de mauvaises herbes, ou que l'on y cultive une plante qui ne lui enlève pas l'alcali ainsi préparé.

La famille des légumineuses compte plusieurs espèces qui se distinguent par la petite quantité d'alcalis et de sels en général qu'elles renferment.

* On a retiré du boyau culier d'un cheval de meunier, mort à Eberstadt, 29 calculs pesant ensemble 1 kilogramme et demi. M. François Simon a décrit, il n'y a pas longtemps, un calcul du poids de 700 grammes provenant d'un cheval de roulier.

Ainsi, la fève de *vicia faba*, par exemple, ne contient pas d'alcali, et pas même un centième de phosphate de chaux et de magnésie (Einhof). Les feuilles vertes et les cosses de *pisum sativum* ne renferment que 1/1000 de phosphates; les pois mûrs donnent, en tout, 1,93 pour c. de cendre, contenant 0,29 de phosphate de chaux (Einhof). Dans la fève de *phaseolus vulgaris*, on ne rencontre que des traces de sels (Braconnot). La tige de *medicago sativa* ne contient que 0,83 pour c.; celle d'*ervum lens* 0,57 pour c. de phosphate de chaux, mélangé d'albumine (Crome). Le blé sarrasin, séché à l'air, fournit en tout seulement 0,681 pour c. de cendres, renfermant 0,09 de sels solubles (Zenneck).

Toutes ces plantes sont de celles que l'on cultive pendant la jachère pour ménager le sol. C'est dans leur composition qu'il faut chercher la raison pour laquelle elles ne nuisent pas au blé que l'on cultive après elles; elles n'enlèvent point au sol d'alcali, mais seulement une quantité peu sensible de phosphates.

Il est clair que deux plantes croissant l'une à côté de l'autre se nuisent, si elles enlèvent au sol la même espèce d'aliment. On ne peut donc pas s'étonner que la camomille (*matricaria chamomilla*), et le *spartium scoparium* soient funestes à l'accroissement du blé, si l'on songe que l'un et l'autre donnent 7 à 7,43 pour c. de cendres, contenant 6/10 de carbonate de potasse.

L'ivraie (*lolium tremulentum*), et la dentaire (*erigeron acre*), qui fleurissent et fructifient dans le même temps que le blé, en poussant à côté de lui, se partagent et lui dérobent sa subsistance.

Au contraire, deux plantes réussiront l'une à côté de l'autre, ou l'une après l'autre, si, pour se développer, elles n'exigent pas les mêmes principes, ou si les stades de leur accroissement, de la floraison et de la fructification, sont assez éloignés.

Ainsi, dans un terroir riche en potasse, on peut cultiver avec avantage le froment après le tabac, car celui-ci n'exige pas de phosphates comme le froment, mais seulement des alcalis et des substances azotées. D'après l'analyse de Posselt et Reimann, 1000 parties de feuilles de tabac renferment 16 p. de phosphate de chaux, 8,8 de silice et point de magnésie, tandis qu'une même quantité de paille de froment contient 47,3 p., et que la même quantité de graines de froment renferme 69,45 de phosphates (Saussure). Si l'on admet que les graines de froment pèsent moitié autant que la paille, les phosphates qui seront enlevés au sol par des poids égaux de froment et de tabac seront comme 97,7 : 16. C'est là une différence fort grande. Les racines du tabac s'emparent, tout aussi bien que celles du froment, des phosphates contenus dans le sol : cependant le tabac les lui rend, parce qu'ils ne sont pas indispensables à son développement.

DES ASSOLEMENTS ET DES ENGRAIS.

Depuis longtemps on a fait l'expérience que les plantes annuelles, cultivées successivement dans un même terrain, sont retardées dans leur accroissement et rendent moins de graines ou d'herbes que si on laisse la terre en jachère pendant un an. Après ce temps de repos, le sol reprend en grande partie sa fertilité primitive.

On a également observé que certaines plantes, telles que les pois, le trèfle, le lin, ne reviennent dans le même sol qu'après quelques années; que d'autres, comme le chanvre, le tabac, le topinambour, le seigle, peuvent être cultivées alternativement; on a trouvé en outre que certaines plantes améliorent le sol, que d'autres le ménagent, et que d'autres enfin, et ce sont les plus nombreuses, l'attaquent et l'épuisent. Parmi celles qui l'attaquent, il faut citer notamment le chou pommé, les betteraves, l'épeautre, l'escourgeon, l'orge de printemps, le seigle et l'avoine; parmi celles qui l'épuisent, le froment, le houblon, la garance, le navet d'août, le colza, le chanvre, le pavot, l'artichaut, le lin, le pastel, la gaude et la réglisse.

Depuis les temps les plus reculés, les excréments des hommes et des animaux sont connus pour être des moyens fort efficaces d'augmenter la fertilité du sol. C'est que par eux on rend au sol certains principes que les récoltes de racines, d'herbes ou de graines en font disparaître.

Cependant l'expérience a également prouvé que les nouvelles récoltes ne sont pas toujours en rapport avec le fumage, et que, malgré la restitution apparente de certains principes par le fumier, le rendement de beaucoup de plantes diminue lorsqu'on les a cultivées dans le même terrain pendant plusieurs années consécutives.

D'un autre côté, on a remarqué qu'un terrain qui se refuse à la production d'une certaine espèce de plantes ne cesse pas, pour cela, d'être fertile pour toutes les autres.

Ces expériences réunies servirent à composer une espèce de système d'agriculture, dont le but principal était d'arriver, avec le moins de dépense en fumier, au rendement le plus avantageux.

Puisque, par la culture alternative de certains végétaux dans le même sol, on en conserve la fertilité tout aussi bien que par la jachère, il est évident que les différentes plantes doivent rendre au sol des proportions différentes de certaines matières, qui pourront être employées comme aliments par une génération suivante. On avait bien reconnu ce fait, mais on n'avait jamais songé à s'appuyer, dans l'agriculture, sur des principes chimiques, en recherchant la nature des matières enlevées au sol par les plantes pour les comparer avec celles que lui restituait le fumier.

Théorie de M. De Candolle. — Parmi les théories que l'on a inventées pour expliquer l'avantage des *assolements* ou *rotations,* celle de

M. De Candolle est sans contredit la seule qui repose sur une base solide.

D'après lui, les racines des plantes, en pompant dans la terre toutes sortes de matières solubles, reçoivent par elles certaines substances impropres à la nutrition. Ces dernières, rejetées de nouveau par les racines, s'en retournent dans le sol sous forme d'excréments; mais comme telles, ces substances ne sont plus aptes à être assimilées par la même plante, à l'égard de laquelle le sol devient plus stérile à mesure qu'il en reçoit davantage. Cependant pour d'autres végétaux elles peuvent être assimilables; en servant à leur nutrition, elles disparaissent du sol et le rendent de nouveau fertile pour la première plante; cela surtout lorsque des matières nutritives sont excrétées par les végétaux qui lui ont succédé.

Un grand nombre d'expériences semblent, au premier abord, sanctionner cette théorie. Ainsi, les jardiniers savent très bien qu'un arbre fruitier ne prospère point, si on le plante à la même place d'où l'on a enlevé un autre arbre de la même espèce, ou du moins qu'il n'y réussit qu'au bout d'un certain temps. De même, lorsqu'on arrache les ceps dans les vignobles, on n'en replante d'autres dans le même terrain qu'après y avoir cultivé d'autres plantes pendant un certain nombre d'années.

On a en outre observé que certaines plantes prospèrent très bien ensemble, tandis que d'autres se gênent dans leur développement. Cette circonstance a fait admettre que le succès d'un développement simultané était dû à une nutrition réciproque, tandis que le manque de prospérité provenait d'une espèce d'empoisonnement des plantes par les excréments.

Une série d'expériences conduisit Macaire-Princep à démontrer directement la faculté de beaucoup de plantes de rejeter par les racines certaines matières extractives. Ses recherches donnèrent un grand poids à la théorie de M. De Candolle. Il trouva en effet que les excrétions étaient plus abondantes pendant la nuit que dans le jour, ce qui, du reste, me paraît fort singulier; que l'eau où il avait fait végéter des légumineuses se colora en brun; que des plantes de la même espèce, qu'il avait fait végéter dans cette eau chargée d'excréments, s'arrêtèrent dans leur accroissement et se fanèrent assez vite; que les céréales au contraire y prospérèrent, en même temps que le liquide se décolora sensiblement, de sorte qu'en effet une certaine quantité des excréments des légumineuses paraissait avoir été absorbée par les céréales.

On conclut de ces expériences que la nature et les propriétés des excréments provenant de plantes de différentes espèces, étaient également différentes; que les unes excrétaient des matières âcres et résineuses, et les autres des substances douces et gommeuses; les unes pouvaient donc, d'après Macaire-Princep, être considérées comme substances vénéneuses, les autres comme substances nutritives.

A mon avis, ces expériences démontrent positivement un principe qui peut s'étendre à toutes les plantes, c'est-à-dire que les racines

excrètent des matières que les organes ne peuvent pas transformer en ligneux, amidon, albumine végétale, ou gluten; car, puisqu'elles sont excrétées, évidemment elles sont inaptes à cette transformation. Cependant ces expériences ne confirment guère la théorie de M. De Candolle, car elles ne décident pas si ces substances proviennent du sol ou si elles ne sont pas plutôt le résultat de la végétation.

Il est certain que les excréments gommeux et résineux que Macaire-Princep a observés n'étaient point contenus dans le sol; d'un autre côté, puisque par la culture le sol ne s'appauvrit pas sous le rapport du carbone, mais qu'au contraire il s'améliore, il faut en conclure que tous les excréments qui renferment du carbone proviennent des matières alimentaires que la plante puise dans l'air. Ces excréments sont des combinaisons qui se forment par suite des métamorphoses que subissent ces aliments pendant leur assimilation par les organes.

La théorie de M. De Candolle n'est autre chose que l'explication d'une théorie antérieure des assolements, d'après laquelle on suppose que les racines de différentes plantes enlèvent au sol des aliments différents, qui, pour chaque plante, sont d'une nature particulière et convenable à l'assimilation. D'après cette manière de voir, les matières non assimilables restent donc dans le sol et ne s'introduisent pas dans le végétal; or, M. De Candolle admet qu'elles lui sont rendues à l'état d'excréments.

Les deux théories expliquent également bien pourquoi, après le blé, il ne prospère pas de blé; après les pois, pas de pois, etc.; mais elles ne rendent pas compte de ce fait, que la terre s'améliore par la jachère et par l'ameublissement, et devient plus riche en matières carbonées par la culture de certaines plantes, comme la luzerne, le sainfoin, etc.

Excréments des plantes. — Les principes de la nutrition des plantes, et toutes les expériences agronomiques si bien éclaircies par les recherches de Macaire Princep, ne permettent plus de douter que les racines des plantes n'exsudent réellement des matières par lesquelles elles rendent au sol le carbone qu'elles en avaient reçu, par l'intermédiaire de l'humus, dans la première période de leur développement.

Mais ces matières excrémentitielles peuvent-elles véritablement servir à la nutrition d'une autre plante? Reportons-nous un moment sur le terrain de la physiologie animale, et nous serons en état de résoudre cette question.

Les excréments d'un carnivore ne renferment plus de principe propre à la nutrition d'aucun autre; mais il est possible qu'un herbivore, un poisson ou un oiseau, y trouve encore des matières non digérées, qu'il puisse digérer, parce que ses organes présentent une tout autre constitution que ceux du carnivore. Ce n'est qu'ainsi que les excréments d'un animal peuvent servir d'aliments à un autre.

Par les aliments, il s'introduit dans l'économie animale une foule de substances qui ne sont nullement altérées par les organes; elles sont re-

jetées au dehors après la digestion, et, sous ce rapport, ce sont de véritables excréments, et non des excrétions. Ces mêmes excréments, un autre animal, doué d'autres organes digestifs, pourra se les assimiler en partie, en partie les rejeter de nouveau. Quant aux excrétions proprement dites, elles sont le résultat des transformations des matières nutritives en chyme et en chyle, ainsi que des nouvelles métamorphoses de ces derniers produits. Les excrétions sont donc des combinaisons particulières, dont les éléments seuls préexistaient dans les aliments digérés par l'animal. Elles sont rejetées en même temps que les matières non digérées. D'après cela, il est clair que les excréments se composent de deux espèces de matières ; les unes sont des principes ou des mélanges déjà contenus dans les aliments, les autres sont de nouveaux produits de l'acte vital. Ces dernières se séparent, comme produits secondaires, pendant la formation de la graisse, de l'albumine, de la fibre musculaire, de la substance cervicale et de la substance nerveuse; elles ne peuvent pas, en passant par les organes d'un autre animal, se métamorphoser en matières de cette nature.

Dans la végétation, on doit rencontrer des rapports absolument pareils. En effet, si parmi les matières que les racines des plantes puisent dans le sol il s'en trouve qui ne sont point employées à la nutrition, elles doivent être rendues à la terre. Seulement les excréments de cette espèce peuvent servir d'aliments à une seconde, à une troisième plante, ils peuvent même lui être indispensables; mais les matières qui, dans la première plante, ont accompagné la formation du ligneux, de l'amidon, de l'albumine, du gluten, de la gomme, des acides, etc., celles-là ne pourront plus, dans aucune plante, servir à former du ligneux, de l'amidon, de l'albumine, du gluten, etc.

Ces considérations permettent d'expliquer la différence qui existe entre les opinions de De Candolle et de Macaire-Princep. Les substances que le premier savant désignait par excréments appartenaient au sol; ce sont des aliments non digérés, qui peuvent être profitables pour un végétal, et sans utilité pour un autre. Les matières, au contraire, que Macaire-Princep comprend sous le nom d'excréments, ne peuvent que sous une seule forme servir à la nutrition des plantes.

Il est à peine nécessaire de rappeler que, dans la deuxième année de leur séjour dans le sol, les excréments doivent avoir changé de nature, par suite des altérations que les eaux et l'air leur font éprouver, en automne et en hiver.

Au commencement du printemps suivant, elles sont en totalité, ou du moins en grande partie, transformées en une matière qui, comme l'humus, dégage continuellement de l'acide carbonique.

La rapidité de cette pourriture dépend des parties constituantes du sol, ainsi que de sa consistance plus ou moins poreuse. Dans un terrain calcaireux, le contact des excréments avec la chaux, c'est-à-dire avec un principe alcalin, favorise nécessairement cette décomposition, comme nous

l'avons déjà fait voir. Dans les terrains plus compactes, composés d'argile ou de marne, la pourriture demande plus de temps que dans les terrains poreux, parce qu'ils ne sont pas aussi perméables à l'air que ceux-ci.

Dans un terrain on pourra, déjà après la deuxième année, recultiver la même plante avec avantage; dans un autre, seulement après la cinquième et même la neuvième année, parce qu'alors seulement la métamorphose des excréments préjudiciables au développement de la plante sera arrivée à son terme.

Quelquefois le trèfle réussit sur le même terrain seulement après la sixième année; dans d'autres cantons, seulement après la douzième, et le lin après la deuxième ou la troisième. Tout cela dépend de la nature chimique du sol, car on s'est convaincu que, dans les contrées où la culture de la même plante ne peut avoir lieu qu'à de longs intervalles, de fréquents fumages n'en abrégeaient nullement la durée, et qu'il fallait au contraire détruire d'abord les excréments du premier végétal par une nouvelle culture, avant de pouvoir le replanter avec avantage.

Le lin, les pois, le trèfle, et même les pommes de terre, sont du nombre des plantes dont les excréments exigent le plus de temps, dans un terrain argileux, pour être complétement métamorphosés; cependant, à l'aide des alcalis, ou même de petites quantités d'une lessive de cendres ou de chaux vive, on parvient à les cultiver sur un même terrain dans des intervalles bien plus courts.

Mis en jachère, le sol recouvre une partie de sa fertilité primitive, non seulement par l'effet de la désagrégation du terrain, mais en outre par la destruction des excréments qu'il contient.

Dans un terrain riche en potasse, ainsi sur les rives du Rhin et du Nil, où l'on cultive, sans aucun préjudice, les blés dans les mêmes terres, les inondations remplacent la jachère. Les irrigations annuelles des prairies produisent un effet également favorable pour la culture des plantes fourragères. C'est que l'eau des ruisseaux et des fleuves est chargée d'oxigène; en se renouvelant incessamment et en pénétrant dans toutes les parties du sol, elle effectue d'une manière rapide et complète la pourriture des excréments qui y sont accumulés. L'eau seule, ne contenant pas d'oxigène en dissolution, ne produit pas cet effet; car si cela était, il faudrait que les prairies couvertes d'eaux stagnantes fussent les plus fertiles, fait démenti par l'expérience.

Principes des assolements.— Pour qu'un terrain soit propice à une plante, il faut qu'elle y trouve tous les principes inorganiques nécessaires à son développement, en quantité suffisante, et dans un état propre à l'assimilation.

Toutes les plantes ont besoin d'alcalis; les unes, telles que les graminées, à l'état de silicates, les autres à l'état de tartrates, de citrates, d'acétates, d'oxalates, etc.

Si elles renferment l'alcali en combinaison avec la silice, elles donnent par la combustion une cendre qui ne dégage pas d'acide carbonique par l'action des acides; si les alcalis y sont unis à des acides végétaux, leurs cendres font effervescence avec les alcalis.

Une troisième espèce exige du phosphate de chaux; une autre du phosphate de magnésie; d'autres plantes enfin ne prospèrent pas sans carbonate de chaux.

La silice est la première substance solide qui s'introduise dans le végétal; c'est avec elle que commence probablement la formation du corps ligneux; elle paraît agir comme un grain de poussière, auquel s'attachent les premiers cristaux qui se forment dans une solution saline. Elle peut même prendre la forme et remplir les fonctions du corps ligneux, ainsi que le prouvent les équisétacées et le bambou où elle le remplace, à peu près comme dans certains lichens, qui à la place de ce ligneux renferment de l'oxalate de chaux.

Si l'on cultive successivement dans un terrain différentes plantes, dont la première abandonne au sol les principes inorganiques nécessaires à la seconde, et celle-ci les principes indispensables à la troisième, ce terrain sera fertile pour toutes les trois.

Si la première plante est par exemple du froment, qui consomme un maximum de silicate de potasse, tandis que les plantes subséquentes, les légumineuses, par exemple, n'enlèvent au sol que de très petites quantités de potasse, on pourra, après la quatrième année, recultiver avec avantage du froment; car pendant la rotation triennale le terrain s'est continuellement désagrégé et est redevenu propre à céder au froment une quantité suffisante de silicate de potasse.

Le même rapport s'observe d'ailleurs pour d'autres principes inorganiques.

Pendant son accroissement, chaque plante rend au sol une certaine quantité de matières carbonées, qui se transforment peu à peu en humus; et la plupart lui rendent autant de carbone qu'elles en reçoivent dans les premiers temps de la croissance sous forme d'acide carbonique. Cependant, quand même cette quantité suffit à certaines plantes pour leur développement complet, elle est néanmoins trop faible pour leur offrir un maximum d'aliments, de manière à augmenter leur rendement; et c'est pourtant là le but que l'on se propose dans l'agriculture.

Le rendement des graines et des racines est en rapport avec les matières nutritives qu'on présente au végétal, dans les premiers temps de son développement, sous forme d'humus et d'ammoniaque. Celui-là fournit l'acide carbonique, celle-ci l'azote. Il n'y a, du reste, que l'humus qui puisse être produit artificiellement dans les terres labourables. Sa production est un des principaux objets des assolements; on y parvient par l'ensemencement des jachères avec du trèfle, du seigle, des lupins, du blé sarrasin, etc., par l'enfouissement de ces plantes à l'approche de la floraison et par l'ameublissement du sol. Les nouveaux

semis y rencontrent alors, dès la première période de leur développement, un maximum de substances nutritives, c'est-à-dire une matière en état de pourriture.

On arrive au même but, et même d'une manière plus complète et plus sûre, en ensemençant la sole de sainfoin ou de luzerne. Ces plantes, comme toutes celles qui se distinguent par la richesse des feuilles et des racines, n'empruntent au sol qu'une petite quantité de matières inorganiques. Lorsqu'elles sont arrivées à un certain degré de développement, il leur reste tout l'acide carbonique et toute l'ammoniaque que l'air et les pluies leur amènent; ce qui ne pénètre pas dans le sol, les feuilles l'absorbent. C'est par celles-ci que la surface assimilante de la plante est quadruplée et même sextuplée; ce sont elles qui mettent obstacle à l'évaporation de l'ammoniaque, en abritant le sol comme une espèce de paravent.

La production de la chlorophylle et des autres principes des feuilles et des tiges a pour conséquence immédiate une séparation également abondante de manières organiques, qui sont rejetées dans le sol par les racines à l'état d'excréments.

Cette accumulation de matières susceptibles de se transformer en humus continue pendant plusieurs années, mais au bout d'un certain temps on trouve des places nues là où la végétation avait été d'abord des plus riches. C'est un fait qui s'explique facilement. En effet, après cinq à sept ans la terre se charge évidemment d'une si grande quantité de ces excréments, que chaque fibrille en est entourée; ils restent solubles pendant quelque temps, et en cet état ils sont réabsorbés par les plantes, mais ils agissent alors sur elles d'une manière défavorable, puisqu'ils ne sont plus propres à l'assimilation.

Si l'on observe avec attention un semblable terrain pendant une série d'années, on remarque que les endroits nus se recouvrent bientôt de verdure, pour la même plante, tandis que d'autres parties fertiles deviennent, pour elle, chétives et semblent peu à peu devenir stériles. Cela continue ainsi alternativement.

Les causes de ces alternatives de stérilité et de fertilité sont faciles à saisir. Il est clair que les excréments ne s'accroissant pas dans les places nues et étant exposés à toutes les intempéries, tombent bientôt en pourriture, et cessent par là d'exercer une influence préjudiciable sur la végétation; la nouvelle plante, au lieu de rencontrer alors à la même place les substances qui entravaient sa croissance, y trouve au contraire de l'humus, c'est-à-dire des substances végétales en pourriture.

Les plantes dont les feuilles servent de nourriture aux bestiaux sont sans contredit les plus avantageuses pour la production de l'humus; elles sont utiles à toutes les espèces qu'on cultive plus tard dans le même terrain, et notamment à celles qui, comme le colza et le lin, exigent particulièrement la présence de l'humus dans la première période de leur développement.

Les véritables principes des assolements reposent, d'après cela, sur la

production artificielle de cet humus et sur le choix raisonné des plantes cultivées successivement dans un même terrain. Nous le répétons, si ces plantes se suivent de telle manière que chacune n'enlève au sol que certains principes, tandis qu'elle y laisse ou lui en rend d'autres nécessaires au développement d'une seconde et d'une troisième espèce, les assolements présenteront les résultats les plus avantageux.

On peut, il est vrai, par une culture convenable, augmenter peu à peu la proportion d'humus dans un terrain; cependant, par les récoltes, celui-ci s'appauvrit constamment par rapport à certains principes, et ce n'est qu'en y ramenant ces principes d'une manière quelconque qu'on peut conserver la fertilité du terrain. Or, les moyens d'atteindre ce but sont les *engrais* ou les *fumages*.

Des engrais.

Si l'on songe que chaque partie du corps de l'homme et des animaux doit son origine aux plantes et qu'aucun de ses éléments ne peut être formé par l'acte vital, il est clair que tous les principes inorganiques du corps de l'homme et des animaux doivent être considérés comme des engrais.

L'économie animale rejette à l'état d'excréments tous les principes inorganiques dont elle n'a pas besoin; après la mort de l'individu, l'azote et l'acide carbonique s'en retournent à l'atmosphère à l'état d'ammoniaque et d'acide carbonique, par l'effet des phénomènes de putréfaction et d'érémacausie; il ne reste finalement, avec les os, que des matières inorganiques, comme le phosphate de chaux et quelques autres sels.

Ce résidu terreux est pour certaines plantes un engrais aussi puissant que les excréments; lorsqu'il a disparu du sol au bout d'un certain nombre d'années, il faut nécessairement le renouveler si l'on veut en conserver la fertilité.

Plusieurs questions se présentent ici. Les excréments des animaux qui servent d'engrais sont-ils tous de même nature? présentent-ils également la propriété d'activer la croissance des plantes? leur efficacité est-elle la même dans toutes les circonstances?

Ces questions sont faciles à résoudre si l'on consulte la composition de ces excréments.

Suivant l'opinion généralement répandue, l'effet des excréments solides serait dû aux matières organiques qu'ils renferment. En pourrissant, ces matières occasionneraient une formation d'acide carbonique et remplaceraient par cela même l'humus; par leur azote, elles seraient également propres à l'assimilation et produiraient du gluten et d'autres principes azotés.

Pour ce qui est de l'azote, on peut dire que cette opinion est dénuée de tout fondement, car les excréments animaux en renferment une si petite quantité qu'elle ne saurait vraiment être prise en considération. Les faits suivants le prouveront suffisamment.

Excréments de chien. — On nourrit les chiens de chair et d'os, toutes matières très riches en azote; leurs excréments sont blancs, im-

prégnés d'humidité, se dessèchent à l'air en une matière pulvérulente, et contiennent, outre le phosphate de chaux des os, à peine 1/100 de matières organiques.

Crottin de cheval. — Les analyses du crottin de cheval par Macaire et Marcet viennent également à l'appui de ce que nous venons d'avancer. Les excréments avaient été recueillis tout frais et parfaitement desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique ; 100 parties (équivalant, à l'état récent, à 350 ou 400 parties) contenaient 0,8 parties d'azote. Quiconque a l'expérience de ces sortes de déterminations sait qu'une quantité moindre que 1 pour 100 ne peut guère être appréciée avec exactitude. Ainsi, même en réduisant de la moitié le nombre trouvé, on prend toujours encore un maximum. Toutefois les excréments du cheval ne sont pas entièrement exempts d'azote, car ils donnent de petites quantités d'ammoniaque quand on les fait fondre avec de la potasse.

Bouse de vache.— La fiente de vache, brûlée avec l'oxide de cuivre, a donné un gaz contenant un volume d'azote pour 26 à 30 volumes d'acide carbonique.

100 parties d'excréments récents renfermaient :

Azote	0,506
Carbone	6,204
Hydrogène	0,824
Oxigène	4,818
Cendres	1,748
Eau	85,900
	100,000

Or, si l'on admet que, d'après les excellentes analyses de Boussingault, le foin renferme 1 pour 100 d'azote, une vache assimilera par jour, des 12,5 kilogrammes de foin qu'on lui donne, 1/8 kilogramme d'azote. Cette quantité, réduite en fibre musculaire, donnerait 4,15 kilogrammes de chair à l'état naturel *. Or l'augmentation journalière de la masse de l'animal est loin d'approcher ce poids, mais on retrouve dans l'urine et dans le lait cet azote excédant. Une vache laitière donne peu d'urine, et encore celle-ci est-elle moins azotée que l'urine qu'elle fournit lorsqu'elle ne donne pas de lait ; tant qu'elle est bonne laitière, on ne peut l'engraisser.

C'est par conséquent dans les excréments liquides qu'il faut chercher l'azote non assimilé ; si les excréments solides exercent quelque influence sur la végétation, ce n'est certes pas en raison de l'azote qu'ils contiennent ; il faudrait sans cela qu'une quantité de foin équivalente aux excréments solides, soit 20 à 25 kilogrammes, et portée sur une terre, y

* 100 kil. de chair fraîche renferment environ 15,89 kil. de fibre musculaire ; 100 parties de celle-ci renferment 18 parties d'azote.

agit comme 100 kilogrammes de bouse de vache fraîche, ce qui est contraire à toute expérience.

Quelles sont alors les matières non azotées contenues dans la fiente de vache et de cheval auxquelles il faut attribuer l'action nutritive?

Matières inorganiques du crottin de cheval. — Lorsqu'on épuise la fiente de cheval avec de l'eau, celle-ci prend une teinte jaunâtre en dissolvant 3 à 3 $^1/_2$ pour 100 de matières. Le liquide contient alors, outre de légères quantités de substances organiques, principalement du phosphate de magnésie et des sels de soude. La portion insoluble dans l'eau cède à l'alcool une substance brune et résinoïde qui présente toutes les propriétés de la bile altérée. Le résidu possède les propriétés de la sciure de bois épuisée par l'eau bouillante et brûle sans odeur. 100 parties d'excréments de cheval récents, désséchés à 100°, laissent 25 à 30 ou 31 parties de substance solide. Ils renferment donc 69 à 75 parties d'eau.

D'après Macaire et Marcet la fiente desséchée donne par l'incinération 27 pour cent de sels et de substances terreuses. Suivant mes propres expériences, la fiente d'un cheval, qui avait été nourri avec de la paille hachée, avec de l'avoine et du foin, ne laissa que 10 pour cent de ces matières.

Par 1800 ou 2000 kilogrames de crottin frais, équivalant à 500 kilogrammes de crottin sec, on porte donc sur les terres 1242 à 1500 kilogrammes d'eau, 365 à 450 kilogrammes de matière végétale et de bile altérée, et enfin 50 à 135 kilogrammes de sels et de substances inorganiques. Ces dernières sont principalement à considérer; elles faisaient toutes partie de la constitution du foin, de la paille et de l'avoine avec lesquels on avait nourri le cheval. Elles se composent essentiellement de phosphates de chaux et de magnésie, de carbonate de chaux et de silicate de potasse; ce dernier sel prédominait dans le sol, les phosphates se trouvaient en abondance dans les graines.

Par 500 kilogrammes de crottin de cheval on porte donc sur les terres, en maximum, les substances inorganiques de 3000 kilogrammes de foin ou de 4150 kilogrammes d'avoine*, ce qui suffit pour approvisionner de potasse et de phosphates une récolte et demie de froment.

Matières inorganiques des excréments de vache, de brebis, etc. — La fiente des vaches, des brebis et du bétail en général renferme, outre les matières végétales, du phosphate de chaux, du sel marin et du silicate de potasse; le poids en varie, suivant la nourriture des animaux, de 9 à 28 pour cent. La bouse de vache fraîche contient 86 à 90 pour cent d'eau.

Composition des excréments humains. — La matière fécale a été soumise par Berzélius à une analyse exacte. Ce savant y a trouvé, à

* L'avoine donne, d'après Th. de Saussure, 3,1 pour cent de cendres.

l'état frais, 3/4 du poids d'eau, ainsi que de l'azote en proportions fort variables, en minimum 1 1/2, en maximum 5 pour cent. De tous les excréments, ce sont donc les plus azotés.

100 parties d'excréments desséchés ont donné, à Berzélius, par l'incinération, 15 parties de cendres, contenant 10 parties de phosphate de chaux et de magnésie.

Considérations générales.—Les matières végétales que l'on porte sur les terres par les excréments sont, il est vrai, d'une certaine influence sur la végétation, et cela parce qu'en pourrissant elles alimentent les jeunes plantes d'acide carbonique. Cependant il faut songer qu'un terrain bien conditionné n'est fumé que de six ou sept années l'une, et même, si l'on y plante du sainfoin et de la luzerne, seulement de douze en douze ans; que la quantité d'acide carbonique répandue sur les champs à l'état de fumier ne s'élève qu'à 5 — 8 pour cent de la quantité enlevée par les récoltes; qu'enfin, dans l'espace de six à douze ans, les eaux pluviales amènent bien plus d'acide carbonique que le fumier. En considérant toutes ces circonstances, on conviendra que l'influence des matières végétales du fumier ne peut guère être considérable, et que c'est uniquement aux matières inorganiques qu'il doit son efficacité.

Le fumier des bêtes bovines et ovines fournit aux champs de céréales du silicate de potasse et des phosphates; les excréments humains leur donnent du phosphate de chaux et du phosphate de magnésie; les excréments de cheval, du phosphate de magnésie et du silicate de potasse.

Par la paille qui a servi de litière, on donne à la terre une nouvelle quantité de silicate de potasse et de phosphates; lorsque la paille est pourrie, ces principes restent dans le sol, à un état propre à l'assimilation.

Il est aisé de remarquer que lors même qu'on recueille le fumier avec soin et qu'on le répartit convenablement, la qualité des terres ne peut s'améliorer que peu, car il est impossible d'éviter la perte d'une certaine quantité de phosphates. Les exportations annuelles des récoltes et des bestiaux engraissés font affluer une quantité notable de ces phosphates aux environs des grandes villes. Cependant, dans une métairie bien organisée, cette perte doit toujours être remplacée. C'est l'effet qu'on obtient en partie par la culture des prairies.

En Allemagne, on compte, pour cultiver avec profit 100 arpents* de blés, 20 arpents de prairies, qui produisent en terme moyen 25,000 kilogrammes de foin; comme celui-ci donne 6,82 pour cent de cendres, on obtient par an, dans les excréments des animaux auxquels on le donne en nourriture, 170,5 kilogrammes de silicate de potasse, de phosphate de

* L'arpent y est de 2400 mètres carrés. 10000 mètres carrés valent, comme on sait, un hectare.

chaux et de phosphate de magnésie. Ces sels profitent aux champs et compensent les pertes jusqu'à un certain degré.

La perte réelle des phosphates s'étend sur une si grande surface, qu'il est à peine nécessaire d'en tenir compte. Par la cendre du bois que l'on consomme dans l'économie domestique, on supplée aux prairies ce qu'elles ont perdu en phosphates.

On peut conserver la fertilité des terres continuellement dans le même état, en compensant tous les ans les pertes qu'on leur fait éprouver; mais ce n'est qu'en donnant plus qu'on ne leur prend qu'il est possible d'augmenter la fertilité du sol, et par là le rendement des plantes qu'on y cultive.

Les conditions étant les mêmes pour deux terrains, l'un deviendra d'autant plus fertile que les plantes qu'on y cultive pourront s'approprier plus facilement et en plus grande quantité les principes particuliers dont elles ont besoin pour leur développement.

On peut conclure de ce qui précède que l'on remplacera utilement *les excréments des animaux par des matières qui renferment les mêmes principes*.

En Flandre, on compense les pertes annuelles en répandant sur les champs de la cendre de foin lessivée ou non lessivée, ou des os, qui, comme on le sait, se composent en grande partie de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie.

Nous allons maintenant examiner l'efficacité de ces deux engrais.

Cendres comme engrais. — Beaucoup d'agronomes reconnaissent l'importance des cendres de bois comme engrais. Dans les environs de Marbourg et de la Wetterau (Hesse électorale), on attache même un si grand prix à cette matière, qu'on ne recule pas devant les frais de transport, et qu'on va chercher les cendres à 6 ou à 8 lieues de distance.

Cette importance s'explique, si l'on songe que la cendre de bois lessivée avec de l'eau froide contient du silicate de potasse dans le même rapport que la paille ($10\,SiO^3 + KO$), et qu'outre ce sel, elle ne renferme que des phosphates.

Les cendres des différents bois possèdent du reste une valeur bien différente; celles de chêne la moindre, celle de hêtre la plus grande.

La cendre de chêne ne renferme que des traces de phosphates; celle de hêtre en contient un cinquième de son poids; celle de pin et de sapin 9 à 15 pour cent. La cendre de pin de Norwége renferme le minimum de phosphate, savoir, d'après Berthier, 1,8 pour cent d'acide phosphorique.

Ainsi, par 100 kilogrammes de cendre de hêtre lessivée on amène sur les terres une quantité de phosphates égale à celle qui est contenue dans 460 kilogrammes d'excréments humains à l'état frais.

D'après l'analyse de Th. de Saussure, 100 parties de graines de froment renferment 32 parties de phosphates solubles et 44,5 parties de phosphates insolubles; ainsi, en tout 76,5 parties de phosphates. La cendre de paille de froment renferme en tout 11,5 pour cent de

phosphates. Par 100 kilogrammes de cendre de hêtre, on porte donc sur les terres une quantité d'acide phosphorique qui suffit pour produire 3820 kilogrammes de paille (à 4,3 pour cent de cendres suivant Th. de Saussure), ou 15 à 18000 kilogrammes de graines de froment (à 1,3 pour cent de cendres, d'après le même savant.

Les cendres de lignites et de tourbes contiennent une grande quantité de silicate de potasse ; elles peuvent remplacer en partie le fumier de vache et de cheval, car, outre le silicate de potasse, elles renferment des mélanges de phosphates.

Os comme engrais. — Sous le point de vue qui nous occupe, les os présentent encore plus d'importance que les cendres.

Les sources où les os puisent leurs principes sont la paille, le foin, en général le fourrage que mangent les animaux.

Si l'on admet, suivant Berzélius, que les os renferment 55 pour cent de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie, et que, d'un autre côté, le foin en contienne autant que la paille de froment, il est clair que 8 kilogrammes d'os contiendront autant de phosphate de chaux que 1000 kilogrammes de foin ou de paille de froment, ou 2 kilogrammes d'os autant qu'il s'en trouve dans 1000 kilogrammes de froment ou d'avoine.

Ces nombres ne présentent pas, il est vrai, un résultat bien exact, cependant ils permettent d'évaluer approximativement la quantité de phosphates que le sol cède annuellement aux plantes dont nous venons de parler. Ainsi, 20 kilogrammes d'os frais répandus sur un arpent de 2400 mètres d'étendue pourvoiraient de phosphates trois récoltes de froment, de trèfle ou de légumineuses. L'état dans lequel on y amène ces phosphates ne paraît pas être indifférent ; plus les os seront pulvérisés et intimement mélangés avec la terre, mieux ils seront nécessairement assimilés. Le procédé le plus convenable serait sans contredit de réduire les os en poudre fine, de les mettre pendant quelque temps en digestion avec la moitié de leur poids d'acide sulfurique étendu de 3 à 4 parties d'eau, de délayer la pâte produite dans cent parties d'eau et d'arroser enfin le sol, avant d'y donner le labour, avec ce liquide acide. De cette manière, l'acide libre se combinerait instantanément avec les principes basiques du sol et y répandrait uniformément un sel neutre produit. Les essais qu'on a faits à cet égard dans un terrain de grauwacke ont prouvé positivement que ce nouvel engrais, loin d'être funeste aux blés et aux légumes, en active au contraire le développement de la manière la plus heureuse.

Dans les fabriques de gélatine animale, on perd tous les ans plusieurs milliers de quintaux d'une solution de phosphates dans l'acide hydrochlorique ; il serait important d'examiner jusqu'à quel point cette dissolution pourrait remplacer les os. Il est probable que l'acide hydrochlorique libre se combinerait avec la chaux du sol, et formerait ainsi un sel soluble, qui, comme on le sait depuis longtemps, est d'une influence bienfaisante pour la végétation. Le chlorure de calcium est en effet un de

ces sels qui attirent et retiennent l'humidité de l'air avec beaucoup d'énergie, de sorte qu'il peut parfaitement remplacer le plâtre comme stimulant, car, comme lui, il se décompose avec le carbonate d'ammoniaque en sel ammoniac et carbonate de chaux.

Une solution d'os dans l'acide hydrochlorique, répandue sur les terres en automne ou en hiver, rendrait non seulement au sol un principe indispensable, mais elle lui donnerait en outre la faculté de retenir toute l'ammoniaque qui y tombe par les eaux pluviales.

Il viendra un temps où, au lieu d'employer, comme aujourd'hui, des fumiers, on engraissera les champs avec une dissolution de liqueur siliceuse (silicate de potasse), avec la cendre de paille, avec les phosphates préparés exprès dans les fabriques, etc. L'agriculture se trouvera alors au même point où en est déjà arrivé, en partie, l'art de guérir : là, on a substitué des principes chimiques à un grand nombre de médicaments dont on ne savait expliquer la vertu miraculeuse ; on administre maintenant l'iode, la quinine, la morphine, en place des éponges calcinées, du quinquina, de l'opium, qui, comme l'expérience l'a prouvé, doivent leur efficacité uniquement à ces principes.

Dans l'agriculture, la grande maxime, c'est de rendre toujours à la terre, en pleine mesure, n'importe sous quelle forme, tout ce qu'on lui enlève par les récoltes, et de se régler en cela sur le besoin de chaque espèce de plante en particulier.

Jusqu'à présent nous avons parlé des principes inorganiques qu'il s'agit d'amener au sol pour servir à la formation du corps ligneux, de la graine, de la racine et de la tige des plantes. Il nous reste encore à examiner la manière dont l'azote, ou en général les matières azotées, peuvent être présentées à celles-ci.

Production de l'azote et des matières azotées. — Tous les organes des plantes, tant les feuilles, ces organes nourriciers du corps ligneux, que les racines d'où se développent les feuilles, et qui élaborent les principes nécessaires au fruit, tous renferment des matières azotées en proportions fort variables. Les racines et les graines en sont particulièrement riches.

L'atmosphère fournit cet azote en quantité suffisante pour le développement normal d'une plante. Or, ce développement doit être considéré comme normal, lors même que le végétal ne produit qu'une seule graine capable d'en propager la race. Mais, par une production aussi restreinte, les espèces se conserveraient simplement à la surface du globe, ce qui, évidemment, n'est pas le but du Créateur, car elles n'existent pas pour elles-mêmes ; elles sont là pour servir d'aliments aux animaux, et, par une sage disposition, elles possèdent en elles-mêmes la faculté de transformer jusqu'à un certain degré tout l'azote qui leur est présenté, afin que, dans ce nouvel état, il convienne à la nutrition de ces animaux.

Si l'on offre au végétal l'acide carbonique et toutes les matières dont il a besoin, hormis l'azote, il ne pourra se développer que jusqu'à un cer-

tain point; il produira des feuilles, mais point de graines; il donnera peut-être du sucre et de la fécule, mais point de gluten. En recevant au contraire l'azote en quantité suffisante, le végétal puisera avec beaucoup d'énergie le carbone dont il a besoin, dans l'atmosphère, s'il manque dans la terre, et pourra ainsi achever son développement.

Les excréments solides du cheval, des brebis, et des bestiaux en général, n'agissent pas comme engrais en raison de l'azote qu'ils renferment, car la proportion en est trop minime. Au contraire, les excréments humains sont comparativement très riches en azote; toutefois la quantité en varie beaucoup : ceux des hommes habitant les villes, où l'on se nourrit de préférence de viandes, en sont plus chargés que les excréments des campagnards, qui consomment plutôt du pain et des pommes de terre. La nature et la composition de ces derniers excréments se rapprochent donc davantage de celles des excréments des animaux domestiques.

D'après cela, il est clair que les excréments doivent présenter une valeur fort inégale, suivant les terrains pour lesquels on les emploie. Ainsi, pour un sol sablonneux et calcaire, privé de silicate de potasse et de phosphate, les excréments de cheval et de bestiaux seront d'un grand profit, tandis que, pour un terrain argileux, riche en potasse, ou pour un terrain provenant de la désagrégation des roches de granit, de porphyre, de klingstein et même de zechstein, ils auront bien peu d'importance. Par contre, les excréments humains seront un excellent moyen d'augmenter la fertilité des terrains de la dernière espèce. Ils présentent la même utilité pour tous les terrains quels qu'ils soient; cependant, pour les terrains calcaires et sablonneux, certains excréments animaux sont, en outre, des engrais de première nécessité.

Les excréments solides contiennent, il est vrai, une certaine quantité d'azote; cependant elle est bien minime, et c'est plutôt dans les excréments liquides, dans l'urine des hommes et des animaux, qu'il faut chercher la source unique d'un engrais azoté.

Urine comme engrais. — L'urine arrive sur les champs soit comme eau de fumier ou *purin*, soit accidentellement avec les excréments solides qui en sont imprégnés. C'est à l'urine que ces derniers doivent la propriété de dégager de l'ammoniaque, propriété qu'autrement ils ne possèdent qu'à un degré très faible.

C'est évidemment aux sels ammoniacaux, à l'urée et à l'acide urique, si riche en azote, et aux phosphates que l'urine tient en dissolution, qu'il faut attribuer son efficacité.

D'après l'analyse de Berzélius, 1000 parties d'urine humaine contiennent :

Urée,	30,10
Acide lactique libre, Lactate d'ammoniaque, Matières extractives,	17,14
Acide urique,	1,00
Mucus de la vessie,	0,32
Sulfate de potasse,	3,71
Sulfate de soude,	3,16
Phosphate de soude,	2,94
Biphosphate d'ammoniaque,	1,65
Sel marin,	4,46
Sel ammoniac,	1,50
Phosphate de magnésie et de chaux,	1,00
Silice,	0,03
Eau,	933,00
	1000,00

Déduction faite de l'urée, du lactate d'ammoniaque, de l'acide lactique libre, de l'acide urique, du phosphate d'ammoniaque et du sel marin, on n'a donc dans l'urine que 1 p. c. de matières solides, composées de sels inorganiques. L'effet de ces derniers sur l'économie végétale est naturellement toujours le même, qu'ils soient portés sur les terres en dissolution dans l'urine, ou en dissolution dans l'eau.

D'après Henry, l'urée est contenue dans l'urine à l'état de lactate ; une autre portion s'y trouve à l'état libre.

Si on laisse l'urine se putréfier, toute l'urée, unie à l'acide lactique, se transforme en lactate d'ammoniaque ; celle qui est libre se convertit en carbonate d'ammoniaque, sel très volatil. C'est dans cet état de putréfaction que l'urine est employée comme fumier.

Il faut donc la conserver dans des réservoirs construits de manière à ne donner aucune issue au carbonate d'ammoniaque.

Lorsqu'on porte l'urine putréfiée sur les terres, une partie du carbonate d'ammoniaque se vaporise avec l'eau, tandis qu'une autre est absorbée par le terrain, s'il est argileux ou ferrugineux; le lactate, le phosphate et l'hydrochlorate d'ammoniaque, qui ne sont point volatils, comme le carbonate, resteront en totalité dans le sol, et pourront immédiatement être absorbés par les racines.

Le carbonate d'ammoniaque, en prenant naissance par la décomposition de l'urine, rend celle-ci alcaline ; à l'état normal, elle est acide. Si, comme cela arrive en grande partie, ce carbonate d'ammoniaque se vaporise dans l'air, on perd par là presque la moitié du poids de l'urine ; il est clair qu'en le fixant, on augmentera du double l'efficacité de cet agent.

Jadis, lorsque le prix du sel ammoniac était encore assez élevé, on proposa l'emploi des eaux de fumier pour la fabrication de cette matière,

et plusieurs personnes y eurent même recours. Elles distillèrent dans des vases en fonte l'urine putréfiée, chargée de carbonate d'ammoniaque, et transformèrent, par le procédé ordinaire, le produit distillé en sel ammoniac (DEMACHY).

L'agriculture doit évidemment repousser une application aussi absurde des connaissances chimiques, car il faut songer que 400 kilogrammes de sel ammoniac renferment 26 kilogrammes d'azote, c'est-à-dire une quantité qui est contenue dans 1200 kilogr. de graines de froment, 1480 kilogr. de graines d'orge, ou 2500 kilogrammes de foin (BOUSSINGAULT).

Le carbonate d'ammoniaque, produit par la putréfaction de l'urine, peut être fixé, c'est-à-dire privé de sa volatilité, par une foule de moyens.

Ainsi, en saupoudrant un terrain de plâtre et en l'arrosant d'urine putréfiée, on transformera tout le carbonate d'ammoniaque en sulfate d'ammoniaque qui restera dans le sol.

Un moyen encore plus simple c'est de faire disparaître l'alcalinité des eaux de fumier, en y ajoutant du plâtre, du muriate de chaux, de l'acide sulfurique ou muriatique, ou mieux encore du phosphate de chaux acide, toutes substances à fort bon marché. De cette manière, le carbonate d'ammoniaque se transforme en un sel qui ne se volatilise plus.

Une assiette contenant de l'acide hydrochlorique concentré, et placée dans les lieux d'aisance dont la voûte communique directement avec le réservoir à fumier, se trouve remplie, au bout de quelques jours, de cristaux de sel ammoniac. L'ammoniaque, dont la présence se manifeste du reste déjà par l'odeur, se combine alors avec l'acide hydrochlorique, en donnant naissance à des nuages blancs, et perd ainsi sa volatilité. Dans les écuries, le même phénomène peut s'observer. Or, cette ammoniaque est non seulement perdue pour la végétation, mais elle attaque en outre les murs et les décompose peu à peu; en contact avec la chaux du mortier, elle se transforme en acide nitrique, qui dissout peu à peu la chaux.

L'ammoniaque qui se développe dans les écuries et les lieux d'aisance est, dans toutes les circonstances, combinée à de l'acide carbonique. Puisque le carbonate d'ammoniaque et le sulfate de chaux ne peuvent pas être mis en contact à la température ordinaire sans se décomposer, on n'a donc qu'à répandre de temps à autre du plâtre pulvérisé dans les endroits que l'on veut désinfecter; de cette manière, non seulement toute odeur disparaît, mais en même temps on peut conserver pour les besoins de l'agriculture toute l'ammoniaque ainsi fixée.

L'acide urique, le plus azoté de tous les produits de l'économie animale, est soluble dans l'eau; par conséquent il peut être absorbé par les racines des plantes, et donner naissance, par l'effet de l'assimilation, à de l'oxalate, à du prussiate, ou à du carbonate d'ammoniaque.

Il serait fort intéressant d'étudier les métamorphoses que l'acide urique subit dans une plante vivante ; on n'aurait qu'à le mélanger avec du poussier de charbon bien cuit, et à examiner ensuite la sève, les graines ou les fruits du végétal qu'on y aurait planté.

Sous le rapport de la quantité d'azote, 100 p. d'urine humaine équivalent à 1300 p. de crottin de cheval frais (d'après les analyses de Macaire et de Marcet), et à 600 p. de bouse de vache fraîche.

On voit donc combien il est important pour l'agriculture que rien n'en soit perdu.

L'efficacité de l'urine est particulièrement reconnue en Flandre : cependant rien n'égale le haut prix que les Chinois attachent aux excréments humains. En Chine, les lois du pays défendent de les jeter, et l'on trouve dans chaque maison des réservoirs construits avec beaucoup de soin pour les recueillir.

La Chine est la patrie de l'art d'expérimenter. Ses habitants, auxquels la nature en a du reste fait un besoin, avaient fait, depuis des siècles, des découvertes en tout genre que l'Europe admira longtemps sans pouvoir les imiter, tandis qu'ils y étaient arrivés sans notions scientifiques; car leurs livres ne renferment que des recettes et des prescriptions, et jamais on n'y trouve aucune explication.

Un demi-siècle a suffi, il est vrai, aux Européens, non seulement pour arriver, dans les arts et les métiers, aussi loin que les Chinois, mais encore pour les y surpasser, et cela n'est qu'une conséquence de l'application judicieuse des principes de la chimie. Mais combien l'agriculture européenne n'est-elle pas arriérée, en comparaison de l'agriculture des Chinois ! Ils sont d'admirables horticulteurs ; ils savent donner à chaque plante une éducation propre, lui préparer un terroir particulier. C'est chez eux que l'agriculture est arrivée au plus haut degré de perfection ; et pourtant dans ce pays, qui ne diffère que très peu du nôtre sous le rapport de la fertilité du sol, on n'attache que fort peu d'importance aux excréments des animaux. Chez nous, on écrit de gros volumes, mais on ne fait pas d'expériences ; on exprime en centièmes ce que l'une ou l'autre plante consomme en fumier, tandis que l'on ignore encore ce que c'est que ce fumier.

Si l'on admet que les excréments liquides et solides d'un homme ne s'élèvent par jour qu'à 0,75 kilogr. (0,625 d'urine et 0,135 de matière fécale), et qu'ils renferment ensemble 3 p. c. d'azote, cela donne, pour un an, 273,5 kilogr. d'excréments contenant 8,205 kilogr. d'azote, quantité qui suffirait pour 400 kilogr. de graines de froment, de seigle, d'avoine ou d'orge (Boussingault), et qui ajoutée à l'azote puisé dans l'atmosphère est plus que suffisante pour faire produire annuellement à un arpent la récolte la plus riche.

Par une application convenable des assolements, chaque localité pourrait se suffire à elle-même pour alimenter ses terres de l'engrais le plus azoté et le plus riche en phosphates. En utilisant même les os et la

cendre de bois lessivée, elle pourrait entièrement se passer des excréments animaux.

Poudrettes. — Les excréments humains, convenablement desséchés, et dans lesquels l'ammoniaque se trouve fixée, peuvent être réduits à un état qui en permet le transport à de grandes distances. Ainsi la préparation des *poudrettes* forme déjà une branche assez importante de l'industrie. A Paris, on recueille la gadoue dans des tonneaux, pour la transporter à Montfaucon, dans des fosses profondes destinées spécialement à cet usage. Là, on la laisse se dessécher, et ce n'est qu'après la vaporisation des parties liquides qu'on la livre au commerce.

Par la putréfaction de l'urine dans les lieux d'aisance, toute l'urée qu'elle renferme se transforme en grande partie en carbonate d'ammoniaque; il se produit en outre du lactate et du phosphate d'ammoniaque; d'autres parties végétales de l'urine se putréfient en même temps; tous les sulfates se décomposent, le soufre forme de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrosulfate d'ammoniaque, qui est également volatil. Puis desséchée à l'air, la gadoue perd, par la vaporisation de l'eau, plus de la moitié de son azote. Outre une certaine quantité de phosphate et de tartrate d'ammoniaque, elle renferme du phosphate de chaux en plus grande partie, ainsi qu'un peu d'urate de magnésie et de substances grasses. Cependant, elle est encore excellente comme fumier. Mais son efficacité aurait été double et même triple si, avant de la dessécher, on l'avait neutralisée au moyen d'acides minéraux que l'on peut se procurer à si bas prix.

Dans d'autres fabriques, on mélange la gadoue avec de la cendre de bois ou avec de la terre contenant beaucoup de chaux caustique; de cette manière, il est vrai, on la désinfecte complétement, mais on chasse également toute l'ammoniaque. Toutes les combinaisons ammoniacales sont décomposées, et si le résidu présente encore quelques propriétés actives, ce n'est que parce qu'il renferme des phosphates.

Guano. — Sur les côtes de l'Amérique méridionale, on fume les terres stériles avec le *guano* (voir page 205), qui n'est autre chose qu'un mélange d'urates et d'autres sels ammoniacaux. On obtient ainsi une végétation luxuriante, et des récoltes fort riches.

En Chine on ne fume les céréales qu'avec des excréments humains, tandis que chez nous on répand sur les terres, avec les excréments des bestiaux, les graines de toutes les mauvaises herbes qui n'avaient pas été digérées par l'animal, et qui reviennent ainsi dans le sol avec toute leur faculté germinatrice. Doit-on s'étonner alors que, malgré tous les efforts, on ne puisse plus extirper les mauvaises herbes une fois qu'elles ont pris racine dans nos champs? Un célèbre botaniste * qui visita la Chine

* INGENHOUSS, *die Ernæhrung der Pflanzen* (la Nutrition des Plantes), page 129.

avec l'ambassade hollandaise, dans les dernières années du siècle passé, raconte qu'il lui était impossible d'y trouver sur les champs de blé aucune mauvaise herbe.

L'urine de cheval est bien moins riche en azote que l'urine humaine. D'après Fourcroy et Vauquelin, elle ne renferme que 5 pour 100 de matières solides, et parmi celles-ci seulement 0,7 d'urée, tandis que 100 parties d'urine humaine en contiennent plus de 4 fois autant.

L'urine de vache est particulièrement riche en sels de potasse; suivant Rouelle et Brande, elle renferme des sels de soude.

L'urine de porc contient beaucoup de phosphate de magnésie et d'ammoniaque, qui constitue ces calculs urinaires si fréquents.

Il est clair qu'en portant sur les terres ces excréments, dans le rapport de l'azote que l'on en a enlevé par les récoltes, la quantité d'azote devra s'y accroître tous les ans; car celui que l'on y amène à l'état de fumier est augmenté de celui que les végétaux puisent dans l'atmosphère.

Une métairie qui n'a pas de prairies, et qui ne possède pas assez de terres pour cultiver des plantes fourragères, doit importer du dehors une certaine quantité d'engrais azoté, pour que ses revenus puissent s'accroître. Dans les fermes plus grandes, les prairies compensent entièrement les pertes annuelles d'azote.

La seule perte réelle en azote se borne à la quantité que les hommes emportent avec eux dans la tombe, mais cette quantité ne peut guère dépasser 1,5 kil. pour chaque individu. Du reste elle n'est pas perdue pour les plantes, car, par l'effet de la putréfaction et de l'érémacausie, elle s'en retourne à l'atmosphère sous forme d'ammoniaque.

Si l'on veut accroître les revenus d'une économie, il faut nécessairement multiplier aussi les engrais; de cette manière on peut augmenter sans inconvénient l'exportation des blés et des bestiaux.

D'après ce que nous avons vu plus haut, les excréments liquides d'hommes et d'animaux présentent la plus grande valeur comme engrais azoté. C'est à eux exclusivement qu'il faut attribuer l'accroissement du rapport des terres, aussi devons-nous les conserver avec un soin tout particulier.

Il faut songer que chaque kilogramme d'ammoniaque qui s'évapore sans être utilisé équivaut à une perte de 60 kilogrammes de blé; qu'avec chaque kilogramme d'urine on peut gagner un kilogramme de froment. On ne conçoit vraiment pas pourquoi on attache si peu de prix aux urines: dans la plupart des endroits on ne met à profit que celles qui imprègnent les excréments solides, et on n'abrite d'aucune manière les réservoirs qui renferment ces derniers.

Les excréments solides contiennent les phosphates insolubles; les excréments liquides, tous les phosphates solubles, et c'est dans ces derniers que se trouve toute la potasse que les plantes digérées par l'animal renfermaient sous forme de sels organiques.

Les os, la laine, les chiffons, les crins, la bourre, les sabots, et la

corne à l'état récent, sont des engrais fort azotés; leur influence sur la végétation est d'autant plus grande qu'ils contiennent en outre des phosphates.

100 parties d'os secs donnent 32 à 33 pour 100 de gélatine sèche; en y admettant la même quantité d'azote que dans la gélatine animale, on a 5,28 pour cent d'azote. Ils sont donc l'équivalent de 250 parties d'urine humaine.

A l'abri de l'air, les os se conservent sans altération pendant des siècles dans un terrain sec, et même dans un terrain humide; c'est que la partie externe des os en préserve l'intérieur de l'action de l'eau. Les ossements des animaux antédiluviens qu'on rencontre dans les argiles ou dans le plâtre nous en fournissent des exemples. A l'état pulvérisé et humide, les os s'échauffent; ils donnent lieu à la fermentation putride et à la pourriture, par suite de la décomposition de la gélatine qu'ils renferment. L'azote de celle-ci se transforme en carbonate d'ammoniaque et en d'autres sels ammoniacaux, qui sont en grande partie retenus par les os pulvérisés (1 volume d'os bien calcinés et blancs absorbe 7,5 volumes de gaz ammoniac pur).

Enfin le *poussier de charbon* doit également être considéré comme un excellent moyen de favoriser la végétation dans les terrains compactes, et notamment dans des terrains argileux.

Ingenhouss avait déjà proposé l'emploi de l'*acide sulfurique* comme moyen d'augmenter la fertilité du sol. Un terrain calcaire humecté d'acide sulfurique étendu y produit instantanément du plâtre. L'acide sulfurique peut donc bien remplacer le plâtre; 100 parties d'acide sulfurique concentré, étendues de 800 à 1,000 parties d'eau, sont l'équivalent de 176 parties de plâtre.

APPENDICE.

Observations sur une plante (du genre FICUS AUSTRALIS*) qui a végété pendant huit mois consécutifs dans la serre du jardin botanique d'Édimbourg, suspendue en l'air, sans aucune terre; par* William Magnab, *directeur du jardin.*

Les *ficus australis* sont originaires de la Nouvelle-Galles du Sud, et ont été introduits dans nos jardins en 1789 par sir Joseph Banks; ils sont maintenant assez communs en Angleterre, où on les traite comme des plantes de serre tempérée (greenhouse). Effectivement, dans une bonne serre tempérée ils végètent assez bien, quoiqu'en général ils soient plus sensibles aux effets du froid que beaucoup d'autres plantes de la même contrée.

Quand je fus nommé, en 1810, directeur du jardin d'Edimbourg, je trouvai cette plante un peu languissante dans le greenhouse; mais l'ayant

placée au printemps de 1811 dans la serre chaude, elle commença aussitôt à végéter avec une grande vigueur.

La tige de la plante, mesurée à partir du sol jusqu'à l'origine des branches, avait un pied de long environ. Sur une des branches, à deux pieds de distance de sa jonction avec la tige, je vis sortir une racine. Quand elle eut acquis un pied de long, je plaçai dessous un pot de terre supporté par une tablette; aussitôt que ce pot fut rempli de fibres, je résolus d'essayer s'il suffirait tout seul, en supposant qu'on l'arrosât fréquemment, à la nutrition de la plante entière.

En août 1816, je cessai conséquemment d'arroser le vase principal, tandis que, au contraire, la serre était fréquemment humectée; ce traitement continua ainsi pendant huit mois. Il était alors évident que la terre du pot principal, complétement desséchée, ne fournissait plus rien à la plante; celle-ci, néanmoins, était aussi vigoureuse que lorsque la nourriture lui venait des racines principales. Pour lever toutefois tous les doutes, le vase où ces racines principales étaient placées fut enlevé dans le printemps de 1817; la terre qui les enveloppait, desséchée au soleil, tomba peu à peu complétement, par l'effet de quelques légères secousses; mais la plante ne parut aucunement en souffrir: seulement les racines qui poussaient sur les diverses parties se montrèrent en plus grand nombre qu'elles ne l'avaient fait jusque-là.

Une de ces nouvelles racines, située sur une branche à trois pieds de la tige, et à l'opposé de celle qui nourrissait la plante depuis quelque temps, fut placée dans un vase, à la fin de l'été 1817; aussitôt que le chevelu se trouva formé, on l'arrosa fréquemment, tandis que, en suivant la même marche que dans la première expérience, on cessa, au contraire, d'arroser le second pot: la plante n'en souffrit aucunement. Au printemps de 1818, j'enlevai tout à fait le second pot, qui depuis quelque temps était entièrement sec, et je fis tomber la terre qui adhérait aux racines, comme on l'avait pratiqué à l'égard des racines primitives.

Ce troisième pot, d'où la plante tirait maintenant toute sa nourriture, était à quatre pieds de l'extrémité inférieure de la tige, et très près du bout d'une des branches; les racines primitives et celles qui ensuite avaient été placées dans le second pot flottaient dans l'air. Dans un troisième essai, en tout semblable aux précédents, et qui fut fait en mai 1819, la plante tirait sa nourriture d'un seul pot très petit, ayant deux pouces de diamètre, placé sous une racine à l'extrémité d'une des branches.

Enfin, en juillet 1819, je me décidai à essayer si la plante vivrait suspendue en l'air et sans qu'aucune de ses parties touchât à terre. J'enlevai donc le petit pot dont je viens de parler, et je fis tomber peu à peu la terre qui adhérait aux racines; mais, en même temps, je m'astreignis à jeter de l'eau sur les feuilles deux fois par jour: or, quoique l'expérience dure *depuis huit mois*, la plante suspendue à ses treillages est aussi vigoureuse qu'un autre individu de la même espèce qui est planté dans un pot de terre.

Une circonstance digne de remarque, c'est que cette plante, qui porte assez rarement des fruits quand on la cultive de la manière ordinaire, en a été chargée depuis qu'elle est suspendue au treillage: deux figues se sont formées aux aisselles de presque chaque feuille, et je n'en ai guère vu de plus grosses dans les jardins de Kew.

Depuis l'extrémité des racines jusqu'à celle des feuilles, la plante a maintenant (février 1819) sept pieds et demi*; la tige, dans sa partie la plus forte, a cinq pouces et demi de circonférence; elle continue à croître et à s'étendre, quoique depuis huit mois elle soit suspendue de manière à n'être en contact par aucune de ses parties avec la moindre molécule de terre.

(Tiré, avec quelques abréviations, de l'*Edinburgh philosophical Journal, n. V. — Annales de Chimie et de Physique, T. XV,* page 87.)

Expériences relatives à l'influence du charbon de bois sur la végétation, par Édouard Lucas.

Dans une serre tempérée du jardin des plantes de Munich, un parterre destiné à de jeunes plantes exotiques fut rempli de poussier de charbon, préalablement tamisé, en place du tan qu'on y mettait ordinairement. Ce parterre était traversé par un tuyau chauffeur, en tôle, large de six pouces, et aboutissant dans un espace vide. De cette manière il recevait une chaleur tempérée égale à celle qui lui était communiquée par la fermentation du tan.

Les pieds plantés dans ce parterre se distinguèrent bientôt par leur vigueur et leur belle apparence; leurs racines traversèrent même les trous d'écoulement et s'étendirent au-delà; mais ce qu'il y avait de surprenant, c'est qu'ils étaient bien plus vigoureux que tous les autres, même que ceux qu'on avait élevés dans le tan.

Quelques-unes de ces plantes, parmi lesquelles je citerai la belle *thunbergia alata* et le genre *peireskia*, acquirent une dimension énorme; la première eut plus de fleurs qu'il ne s'en était jamais vu, de l'avis de toutes les personnes, à d'autres individus. Elle poussa même une masse de graines, ce qui ordinairement ne réussit guère sans fécondation artificielle.

Les *peireskia* aussi vinrent parfaitement; la *p. aculeata* développa des feuilles de plusieurs mètres; la *p. grandifolia* en eut de la grandeur d'un pied.

De pareils phénomènes, joints à d'autres encore en apparence moins frappants, tels que la germination rapide des graines qui s'étaient répan-

* Turner rapporte dans ses *Elements of Chemistry*, London, 1834, page 932, que cette plante vivait encore seize ans après cette époque.

dues elles-mêmes sur le sol, ont dû nécessairement fixer mon attention. Je fus ainsi conduit à une série d'expériences dont les résultats me semblent présenter de l'intérêt, tant pour l'économie agricole que pour la physiologie végétale.

Je mélangeai d'abord au terroir destiné à différentes plantes une partie de charbon de bois, dont j'augmentai la dose à mesure que j'en reconnus l'avantage. Une addition de deux tiers de charbon à une terre contenant des débris de feuilles fournit d'excellents résultats pour les *gesneria* et les *gloxinia,* ainsi que pour les *aroïdées* tropiques à racines tuberculeuses. Le développement vigoureux des deux premières espèces excita bientôt l'admiration de tous les connaisseurs. Leurs tiges étaient bien plus fortes et leurs feuilles bien plus foncées et plus raides qu'à l'ordinaire. Leur floraison était parfaite et d'une durée excessivement longue, de sorte qu'aujourd'hui, au milieu de novembre (1839), où la plupart des autres individus élevés sans charbon sont morts, jusqu'aux tubercules, ces deux espèces sont encore en pleine santé et même encore en partie en fleurs.

Les *aroïdées* prirent bien vite racine dans le charbon; cependant leurs feuilles ne devinrent pas plus longues que dans les individus qui n'étaient pas soumis au même régime ; les espèces qui, en raison du beau coloris des feuilles, sont recherchées comme plantes de décoration (*caladium bicolor*, *pictum*, *pœcile*, etc.), acquirent des couleurs encore plus vives et se conservèrent d'une manière extraordinaire.

Des pieds de *cactus* , plantés dans un mélange de parties égales de charbon et de terre, se développèrent si bien que, dans l'espace de quelques semaines, ils étaient de moitié plus grands.

L'emploi du charbon était également fort avantageux pour quelques *broméliacées* et *liliacées,* de même que pour les *citrus*, les *begonia*, et même pour les *palmiers*.

Une autre série d'expériences, faites sur le charbon seul, m'a donné des résultats très satisfaisants. Les pieds des espèces les plus variées y prirent rapidement racine et vinrent parfaitement. Je ne citerai à cet égard que l'*euphorbia fastuosa,* dont le chevelu s'était formé en dix jours; *pandanus utilis*, en trois mois ; *pandanus amaryllifolius*, *chamædorea elatior,* en quatre semaines; *piper nigrum*, *begonia*, *ficus*, *cecropia*, *chiococca*, *buddleja*, *hakea*, *phyllanthus*, *capparis*, *laurus*, *stifftia*, *jacquinia*, *mimosa,* une quarantaine d'espèces de *cactus*, en huit à dix jours; *ilex* et beaucoup d'autres. Il faut ajouter que, dans le charbon pur, on peut également faire prendre racine à des feuilles, et en partie à des fragments de feuilles, et même à des pédoncules.

C'est ainsi que les folioles de plusieurs CYCADÉES prirent racine, de même que des fragments de feuilles de *bignonia Felseriæ* et de *jacaranda brasiliensis*, d'*euphorbia fastuosa*, *oxalis Barrelieri*, *ficus*, *cyclamen*, *polyanthes*, *mesembrianthemum*, *lophospermum*, *martinya*, *agave americana*, etc.

Le charbon pur a également fourni un excellent moyen de guérir les plantes malades. C'est ainsi qu'une *dorianthes excelsa*, qui depuis trois ans avait toujours été maladive, fut en peu de temps parfaitement rétablie. Un oranger, qui était affecté de la maladie si fréquente de la jaunisse des feuilles, reprit également de la verdure au bout de quatre semaines; on avait simplement retiré du pot la couche de terre supérieure, pour mettre en place une couche de charbon d'un pouce de haut. Le même cas s'est présenté pour des *gardenia*.

Il serait trop long d'énumérer ici les résultats de toutes les expériences qui ont été faites avec le charbon. Les personnes qui désireraient à cet égard de plus amples renseignements les trouveront dans un journal d'horticulture publié à Berlin par MM. Otto et Dietrich (*Allgemeine deutsche Gartenzeitung*).

Le charbon qui avait servi aux expériences précédentes était en poussier et provenait de bois blanc; il était plus efficace lorsqu'il avait séjourné à l'air pendant l'hiver.

Je me suis proposé de tenter également quelques expériences avec le charbon de bois dur et de tourbe, et avec le charbon animal; cependant il est à présumer qu'aucune de ces espèces ne sera aussi avantageuse, car elles ne sont pas aussi poreuses et ne se décomposent pas aussi facilement que le charbon de bois blanc.

Du reste, il est à remarquer que toutes les plantes que nous avons soumises au traitement du charbon demandent à être fréquemment arrosées; on conçoit facilement que, sans cette précaution, l'expérience ne pourrait guère réussir, car l'air pénétrerait facilement à travers les spongioles et dessécherait ainsi les racines.

Si le charbon est favorable à la végétation, c'est probablement parce qu'en contact avec les racines, les branches, les feuilles ou les fragments de feuilles, il maintient, pendant un certain temps, ces parties dans leur activité vitale, de sorte que la jeune plante gagne le temps de développer les organes qui sont nécessaires à sa conservation et à son accroissement.

En se désagrégeant peu à peu, le charbon amène à la plante du carbone ou de l'oxide de carbone, substances nutritives dont elle a principalement besoin. Du moins c'est de cette manière que je m'explique son efficacité, car, de l'avis des personnes les mieux informées, on ne remarque jamais dans aucun terroir cet accroissement extraordinaire que les plantes prennent dans le charbon. D'ailleurs le charbon favorise encore la végétation, parce qu'il absorbe et décompose les matières excrétées par les racines, et qu'il délivre ainsi le sol des substances sujettes à pourrir, qui causent souvent la mort des spongioles. Sa porosité et la facilité avec laquelle il livre passage à toute espèce de fluide, après s'être saturé d'humidité, sont des causes non moins importantes de son efficacité. (*Buchner's Repertorium*, tome XIX, 2e série, page 38.)

Observations sur la nutrition des plantes, par Th. Hartig.

Si l'on ensemence de pins des sables mouvants, où l'on découvre à peine des traces d'humus, et qu'on ameublisse convenablement le sol, non seulement la graine fournit, au bout d'un certain nombre d'années une quantité de bois considérable, mais on trouve également le sol bien plus riche en humus. Le carbone du bois et de cet humus ne peut provenir évidemment d'autre part que de l'air.

Si dans un *mauvais terroir* le carbone contenu dans le bois et dans l'humus peut être puisé dans l'air, il n'y a aucune raison pour que la même chose n'arrive pas dans un terroir meilleur sous le rapport de la proportion des principes inorganiques.

Puisque, comme l'expérience le prouve d'une manière irrécusable, le feuillage qui tombe annuellement des arbres dans les forêts est plus que suffisant pour maintenir dans un sol fertile la même quantité d'humus, il est évident que la totalité du carbone produit dans les forêts tire son origine de l'atmosphère.

Le carbone atmosphérique arrive nécessairement dans les plantes par l'intermédiaire des feuilles ; car dans les terrains clos, par exemple, où le feuillage est si touffu que les grosses pluies seulement parviennent jusqu'au sol, les feuilles absorbent presque tout ce qui se dépose de l'atmosphère, ainsi toutes les eaux qui sont chargées d'acide carbonique.

Malgré cela, il est prouvé que la nature du sol influe sur la végétation plus que la saison. On parvient plutôt à se garantir de l'effet défavorable des intempéries en améliorant le terroir, qu'à corriger la mauvaise qualité d'un terrain, en le plaçant dans des conditions atmosphériques favorables.

Dans l'intérêt de l'économie forestière et agricole, il est donc essentiel de savoir quel rapport le succès de la végétation présente avec la nature du sol. J'ai consigné les vues qui me sont propres à cet égard dans la nouvelle édition de mon *Traité de l'art forestier* *. Plusieurs expériences nouvelles m'ont conduit à des résultats assez intéressants que je vais résumer ici.

1) *Les plantes ne tirent du sol ni matières extractives ni humus dissous.* Quatre éprouvettes assez grandes ont été remplies d'une solution potassique d'humus, extrait du terreau. La première reçut une solution très concentrée et brun noir foncé, tandis que pour les trois autres on étendit la solution successivement de la moitié de son volume d'eau, de sorte que la seconde éprouvette ne contenait que la moitié, la troisième éprouvette le quart, et la quatrième éprouvette le huitième de

* *Luft-, Boden- und Pflanzenkunde in ihrer Anwendung auf Forstwissenschaft.* Stuttgardt, chez Cotta, 1840; 8e édition.

la solution d'humus. Des pieds de fèves maintenus dans ces solutions manifestèrent un accroissement d'autant plus rapide et plus vigoureux que la solution contenait plus d'humus. Après m'être ainsi convaincu d'une manière générale de l'influence favorable de l'ulmate de potasse, je tenais à examiner si l'humus ou l'acide ulmique avait été réellement absorbé par les racines des plantes, et à combien s'en élevait la quantité. A cet effet je remplis de petites éprouvettes de 3 pouces de long, de 4 lignes de diamètre, et d'une capacité de 0,35 demi-onces d'eau, avec une solution de potasse contenant 0,057 p. c. d'ulmate de potasse, ce qui faisait pour 0,35 demi-onces d'eau, 0,0002 d'ulmate de potasse sec.

Dans les éprouvettes remplies je portai des plantules de fèves, qui poussèrent vigoureusement et développèrent bientôt une masse de racines. Pendant la première quinzaine, celles-ci absorbèrent tous les jours la moitié du liquide que j'avais soin de restituer chaque fois; dans la quinzaine suivante, depuis 5 $^1/_2$ h. du matin jusqu'à 7 heures du soir, les trois quarts, et, pendant la nuit, le quart: ainsi dans l'espace de 24 heures, en moyenne, toute l'eau du vase, c'est-à-dire *le double du poids de la plante*.

L'augmentation du poids des plantules pendant le mois qu'a duré l'expérience s'est élevée à 0,1076 demi-onces. Les plantes étaient hautes de 5 pouces, et leurs tiges avaient un diamètre de 1 $^1/_2$ lignes de Paris. Pendant toute la durée de l'opération, l'œil ne put découvrir aucune diminution dans l'humus de la solution. Dans les journées chaudes et sereines, la solution était absorbée jusqu'au quart, et alors le résidu était comparativement plus coloré, et reprenait, lorsqu'on y reversait la même quantité d'eau distillée, sa teinte primitive. Ainsi *les racines absorbèrent l'eau à l'exclusion de la solution d'humus.*

Au bout d'un mois, le liquide où les plantes avaient poussé fut examiné, et il s'y trouva une diminution de 0,0001 demi-once pour le poids de l'humus. Cette diminution si minime provient en partie de ce qu'une partie de l'humus s'était déposée à l'état de flocons sur les radicelles des plantes. Même en admettant que la moitié de ce poids, c'est-à-dire 0,00005 de demi-once, ait été réellement absorbé par les plantes et ne s'en soit pas dégagé comme acide carbonique, cette quantité est pourtant si petite comparativement au poids et au volume des plantes, qu'on peut certainement la considérer comme accessoire dans l'acte de nutrition.

Les mêmes éprouvettes, où l'on avait placé les mêmes plantes, furent ensuite remplies d'une décoction filtrée de terreau pur. Le liquide ne s'était aucunement éclairci, même au bout de trois semaines.

Les mêmes expériences furent répétées avec de l'ulmate d'ammoniaque et de l'ulmate de soude; je n'y remarquai aucune diminution dans le poids des matières dissoutes, ni aucune décoloration de la solution, quoique les plantes absorbassent tous les jours presque la totalité du liquide.

Je conclus de là que les racines des plantes ne tirent pas d'humus du sol.

2) *Les plantes absorbent du sol de l'acide carbonique par l'intermédiaire des racines.* Deux tubes de verre, de 8 pouces de long et de 4 lignes de diamètre intérieur, furent adaptés, par leur partie inférieure, à un autre tube recourbé et fort étroit, de manière que les deux branches se trouvèrent parallèles. Après avoir rempli l'appareil d'eau chargée d'acide carbonique, on introduisit dans l'orifice supérieur de l'une des branches un pied de fève dont le chevelu était fort développé, et l'on ferma l'ouverture hermétiquement avec du caoutchouc. Dans l'autre branche, l'accès de l'air à l'eau acidule fut intercepté par une couche d'huile. La plante absorba journellement un poids d'humidité égal au sien; cette perte fut exactement restituée tous les soirs par de l'eau distillée, introduite par la branche où se trouvait la couche d'huile.

L'eau acidule versée dans l'appareil avait donné primitivement 0,0035 demi-onces de carbonate de chaux; après que la plante y eut végété pendant huit jours, ce poids se trouva réduit à 0,0012. Pour l'examiner, on avait fermé hermétiquement la branche contenant l'huile; puis, après avoir extrait la plante de l'autre branche, on examina le liquide par couches de 2 1/2 pouces. Dans la couche supérieure, qui avait entouré les radicelles de la plante, je trouvai à peine des traces d'acide carbonique; dans les couches subséquentes, la proportion n'en avait pas sensiblement diminué. La branche où se trouvait l'huile ne contenait naturellement que peu d'acide carbonique, puisque la quantité qu'elle avait renfermée dans le principe avait été peu à peu absorbée par la plante et remplacée par de l'eau distillée.

Si l'on convient, d'après cela, que, dans le sol, les plantes peuvent s'approprier, par un effet de succion, l'eau qui tient l'acide carbonique en dissolution, il faudra nécessairement reconnaître au carbone du terreau un pouvoir nutritif, puisque le dernier produit de la décomposition de l'humus est toujours de l'acide carbonique.

L'expérience précédente prouve en outre que les racines peuvent réellement transmettre de l'acide carbonique à la plante.

Cette expérience, répétée à plusieurs reprises, a donné sensiblement les mêmes résultats.

3) *L'acide carbonique du sol n'est pas indispensable pour l'accroissement des plantes, pas même pour la floraison et la fructification.*

Des pieds de fèves, élevés dans du quartz calciné, pulvérisé et lavé, comme on l'emploie dans les fabriques de porcelaine, et arrosés avec de l'eau distillée, m'ont donné des fleurs et des fruits. J'ai en ce moment une plante ainsi obtenue, portant quatre gousses très belles, dont la première a déjà acquis une longueur de 2 pouces 9 lignes et une largeur de 5 1/2 lignes. Les substances organiques en avaient totalement été exclues. Malheureusement, par un examen postérieur, il s'est trouvé que le quartz

dans son état normal n'était pas assez exempt de chaux, de magnésie et de fer, pour qu'on pût admettre, comme le semble prouver la composition des cendres de la plante, que ces principes étaient nécessaires à celle-ci. Dans une expérience prochaine je remplirai cette lacune. Ce qui m'a surpris dans l'expérience actuelle, c'est l'énorme quantité de silice que la plante avait retirée du quartz.

DES POISONS, DES MIASMES ET DES CONTAGIONS.

La chimie inorganique, aussi bien que la chimie animale et végétale, donne naissance à un grand nombre de combinaisons dont l'effet est de produire dans l'économie animale certaines altérations particulières, certaines maladies qui troublent les fonctions vitales d'un organe et donnent la mort après un temps plus ou moins long.

Dans la plupart des cas, il est aisé d'expliquer l'effet des agents inorganiques, tels que les acides, les oxides métalliques et les sels. Ces corps opèrent, soit en dissolvant les parties d'un organe, soit en formant avec elles diverses combinaisons.

L'action délétère des substances telles que l'acide sulfurique concentré, l'acide hydrochlorique, l'acide oxalique, l'hydrate de potasse, etc., peut se comparer à celle d'un morceau de fer qui, porté à l'incandescence ou mis sous la forme de lame tranchante, peut donner la mort en blessant certains organes.

Ces corps ne sont pas des poisons dans le sens strict du mot; car ils n'en produisent l'effet que dans des conditions déterminées.

Les poisons inorganiques proprement dits opèrent le plus souvent en se combinant chimiquement avec les parties essentielles des organes; leur affinité pour celles-ci est alors plus puissante que la force vitale.

Examinons, pour fixer et éclaircir nos idées, l'effet des substances inorganiques en général, et nous trouverons qu'une certaine classe de combinaisons solubles, mises en contact avec diverses parties du corps, passent dans le sang, dont elles sont ensuite séparées avec ou sans altération par les organes sécrétoires.

L'*iodure de potassium*, le *sulfocyanure de potassium*, le *cyanoferrure de potassium*, le *nitre*, le *chlorate de potasse*, le *silicate de potasse*, et en général les sels à base alcaline que l'on administre à l'homme et aux animaux, en dose légère, à l'extérieur ou à l'intérieur, passent sans s'altérer dans le sang, la sueur, le chyle, la bile et la rate, où l'on suit facilement leurs traces, et de là sont enfin rejetés sans exception par les voies urinaires.

Chacune de ces substances cause dans les organes une perturbation particulière; mais en les parcourant, elles n'éprouvent aucune décomposition; et si elles peuvent former une combinaison dans quel-

que partie du corps, cette combinaison n'est pas stable, puisque, comme le prouve la réapparition des substances dans l'urine, elle peut être détruite par la force vitale.

Les *citrates,* les *tartrates* et les *acétates neutres* à base alcaline s'altèrent au contraire dans leur passage à travers les organes. Leurs bases, il est vrai, se retrouvent dans l'urine, mais les acides ont complétement disparu et sont remplacés par de l'acide carbonique. (Gilbert Blanc, Woehler).

Il ressort de la transformation des sels végétaux à base d'alcali en carbonates alcalins, qu'une grande quantité d'oxigène s'est ajoutée à leurs éléments, car pour convertir, par exemple, 1 équivalent d'acétate de potasse en carbonate, il faut le concours de 8 équivalents d'oxigène. Suivant qu'il se produit alors un sel neutre ou un sel acide, 2 ou 4 équivalents d'oxigène restent en combinaison avec la base, tandis que les 6 ou les 4 autres équivalents se dégagent à l'état d'acide carbonique.

Or, aucun indice, dans le corps vivant auquel ont été administrés des sels de cette espèce, ne peut nous faire croire qu'une de ses parties essentielles ait fourni la grande quantité d'oxigène nécessaire à leur métamorphose, et il ne nous reste qu'à attribuer cette oxidation à l'oxigène de l'air.

En traversant le poumon, les acides de ces sels prennent part à l'acte de combinaison qui s'accomplit dans cet organe; une certaine quantité de l'oxigène absorbé s'unit à leurs éléments en transformant l'hydrogène en eau et le carbone en acide carbonique. Ce dernier reste en partie (1 ou 2 équivalents) en combinaison avec la base, et produit ainsi un sel qui n'éprouve plus aucune altération de la part des actions oxigénantes.

C'est ce sel que sécrètent ensuite de nouveau le foie ou les reins.

Il est évident que la présence de ces sels végétaux dans le sang doit amener un changement dans l'acte respiratoire; car, sans eux, l'oxigène absorbé par l'inspiration se mêlerait, comme à l'ordinaire, aux principes du sang, tandis que réellement une partie de ce gaz, au lieu de passer dans le sang, s'unit aux parties constituantes de ces sels; or la conséquence immédiate de cette réaction est de diminuer la production du sang artériel, ou, en d'autres termes, de ralentir les mouvements respiratoires.

Les sels que nous venons de nommer, en contact avec l'air et avec des matières animales et végétales en putréfaction, se comportent absolument de la même façon que dans les poumons : ils prennent part à la combustion qui s'y opère, et, comme dans un corps vivant, se transforment en carbonates. Si l'on abandonne à elles-mêmes leurs solutions aqueuses, à l'état impur, on voit disparaître peu à peu complétement les acides qui les constituent.

Les acides minéraux et les acides végétaux non volatils, ainsi que les sels minéraux à base alcaline, ont la propriété d'empêcher, s'ils se trouvent en certaine quantité, tous les phénomènes d'érémacausie. En quantité plus petite, ils en ralentissent et en arrêtent la marche. Enfin, dans

le corps vivant ils manifestent une action pareille à celle des sels végétaux neutres; seulement la cause de cette action n'est pas la même.

Ce qui s'oppose à l'introduction dans le sang de quantités considérables de sels minéraux qui pourraient arrêter dans les poumons l'acte de la combustion, c'est une propriété très remarquable que possèdent toutes les membranes animales, les tissus cellulaires, les fibres musculaires, etc. Cette propriété consiste à ne pas se laisser pénétrer par de fortes solutions salines et à n'en ressentir l'action que lorsque ces dernières sont combinées avec de l'eau dans de certaines proportions. Ainsi une vessie sèche déposée dans des solutions bien saturées de sel commun, de salpêtre, de cyanoferrure de potassium, de sulfocyanure de potassium, de potassium, de sulfate de magnésie, de chlorure de potassium, de sulfate de soude, conserve sa siccité plus ou moins longtemps, tous ces liquides découlant de sa surface comme de l'eau versée sur un plateau de verre enduit de graisse.

Une pièce de viande fraîche saupoudrée de sel commun se trouve au bout de 24 heures nageant dans une saumure sans qu'on y ait versé une goutte d'eau. Ce liquide provient des fibres musculaires et du tissu cellulaire. En effet, il se fait à tous les points de contact une fusion plus ou moins concentrée; le sel s'allie avec l'eau renfermée dans les organes, et celle-ci perd ainsi sa propriété de pénétrer les parties animales, se sépare de la chair, où il ne reste plus que de l'eau contenant une masse de sel assez peu considérable, assez peu dense pour qu'elle puisse être absorbée par les parties animales.

L'économie domestique profite de cette propriété du sel commun pour amener des pièces de viande à un degré de dessiccation qui les empêche de se corrompre, ce qui n'arrive jamais que lorsqu'elles contiennent une certaine quantité d'eau.

L'alcool, quant à la propriété physique dont nous parlons, se comporte comme les sels minéraux.

Il n'humecte, ne pénètre pas les substances animales, et en retire l'eau pour laquelle il a de l'affinité.

Introduites dans l'estomac, les solutions salines sont absorbées, pourvu qu'elles aient un certain degré de faiblesse. Si elles sont concentrées, elles produisent l'effet contraire et dessèchent l'organe en causant une soif violente. Il se fait un échange d'eau et de sel dans l'estomac même, qui rejette la première et prend la partie la moins concentrée de la solution saline.

Le reste de cette solution, et c'est la plus grande partie, demeure non absorbé, n'est point sécrété par les voies urinaires, mais pénètre dans les entrailles, dans le canal intestinal, et y produit un amincissement des fèces: il agit comme purgatif. A côté de cette vertu purgative, qui leur est commune, et qui dépend d'une propriété physique générale à tous, ces sels produisent encore des effets particuliers utilisés en médecine, précisément parce que chacun des organes avec lesquels ils sont en contact en prend

la quantité qui en peut être absorbée. D'ailleurs, les principes constituants de ces sels n'ont absolument rien de commun avec leur action purgative; car il est complétement indifférent pour la production de cet effet (je ne dis pas pour sa violence) que la base soit de la potasse ou de la soude, ou bien, dans beaucoup de cas, de la potasse ou de la magnésie; que l'acide soit de l'acide phosphorique, sulfurique, nitrique, ou hydrochlorique.

Outre ces sels, dont l'influence sur l'économie est indépendante de leur aptitude à se combiner, il en existe une classe considérable qui, introduits dans un corps vivant, y causent des altérations d'un tout autre genre, y engendrent, avec plus ou moins de puissance, des maladies ou la mort, sans qu'on puisse apercevoir une perturbation proprement dite dans les organes.

Ce sont là les véritables poisons inorganiques, ceux dont l'action dépend de leur aptitude à produire des combinaisons stables avec la substance des membranes, des tissus, des fibres musculaires. Dans cette classe se rangent les sels de peroxide de fer, de plomb, de bismuth, de cuivre, de mercure, etc.

Si l'on met des solutions de ces sels, en proportions suffisantes, en contact avec du blanc d'œuf, du lait, des fibres musculaires, des membranes animales, ils se combinent avec ces divers corps et perdent leur solubilité, si bien que l'eau dans laquelle ils étaient dissous n'en contient bientôt plus de trace. Ainsi, tandis que les sels à base alcaline enlèvent aux parties animales l'eau qu'elles contiennent, les sels des métaux pesants au contraire se combinent avec les substances, qui les rendent ainsi insolubles.

C'est de cette manière que les substances dont nous parlons agissent dans le corps de l'animal. Devenues insolubles, elles sont absorbées par les organes, en se combinant avec eux. Aussi ne peuvent-elles que rarement passer dans le sang. Toutes les expériences démontrent qu'elles ne laissent aucune trace dans l'urine. C'est que pendant leur trajet elles sont mises en contact avec une quantité de matières qui les retiennent. De ce contact avec certains organes ou certaines parties essentielles d'organes, résulte nécessairement, pour les fonctions de ces derniers, une perturbation, une direction anormale qui se manifeste par des maladies. Le mode d'action du sublimé et de l'acide arsénieux mérite surtout notre attention. On sait que ces deux corps possèdent au plus haut point la propriété de se combiner avec toutes les parties animales et végétales, et les préservent ainsi de la pourriture; que, par exemple, le bois et la substance cérébrale même, qui s'altèrent si facilement et si vite en présence de l'air et de l'eau, s'ils sont restés un certain temps en contact avec de l'acide arsénieux ou du sublimé, supportent, sans changer de couleur ni d'aspect, toutes les influences de l'atmosphère. — On sait encore que dans les empoisonnements par ces matières, les parties qui ont été en contact, et par conséquent en combinaison avec elles, deviennent inaccessi-

bles à la pourriture. On ne peut donc avoir aucun doute sur le principe en vertu duquel elles agissent comme poisons.

En effet, dire que, si elles n'en sont pas empêchées par la force vitale, elles forment avec les organes des combinaisons par lesquelles ces derniers acquièrent le caractère de l'incorruptibilité, n'est-ce pas dire, en d'autres termes, que ces organes perdent leur propriété vitale, essentielle, d'éprouver et d'opérer des métamorphoses, c'est-à-dire, que la vie organique est détruite? Quelquefois l'empoisonnement est assez superficiel, pour ainsi dire, la quantité de poison est assez faible, pour qu'il n'y ait eu combinaison qu'avec des parties isolées capables de se reproduire. Alors il se forme simplement une couenne, qui se détache peu à peu des parties saines.

Il est facile de conclure de tout cela qu'il n'est aucun signe intérieur d'empoisonnement qui porte un caractère de certitude absolue; car il peut arriver que l'observateur ne découvre aucune apparence d'altération, puisque, comme nous l'avons remarqué, la mort peut s'ensuivre sans qu'il y ait eu perturbation des organes. Néanmoins l'arsenic, administré à l'état de solution, peut passer dans le sang. En effet, qu'une veine, mise à nu, soit plongée dans une pareille solution, chaque globule sanguin finira par se combiner, c'est-à-dire, par être empoisonné.

Remarquez que des combinaisons arsénicales, incapables de se combiner avec quelque partie d'organisme, seront aussi, en quelque fortes doses qu'on les administre, sans aucune influence sur la vie : ainsi, beaucoup d'arsénites basiques et insolubles sont parfaitement innocents, et l'une des combinaisons arsénicales les plus riches, celle qui, par sa composition, se rapproche le plus des combinaisons organiques, l'*alcargène*, découverte par Bunsen, n'exerce pas la moindre influence pernicieuse sur l'économie.

Cette différence d'action permet de fixer avec quelque certitude les limites au-delà desquelles ces substances cessent d'opérer comme poisons. En effet, comme la combinaison ne peut que procéder selon les lois chimiques, il faut que la mort s'ensuive dès que l'organe en contact avec le poison en rencontre une quantité suffisante pour se combiner tout entier avec lui, atome par atome. Sinon, une partie de l'organe conserve ses fonctions vitales.

D'après les proportions dans lesquelles la fibrine s'unit à l'acide hydrochlorique, l'oxide de plomb et l'oxide de cuivre, son équivalent, tel que le déterminent les recherches de Mulder*, doit être exprimé par le nombre 6361. On peut donc admettre approximativement qu'une quantité de 6361 fibrine se combine avec 1 équivalent d'acide arsénieux ou de sublimé corrosif.

En mêlant 6361 p. de fibrine à l'état anhydre avec 30,000 p. d'eau,

* Annales de Poggendorff, T. XL, page 259.

nous l'obtenons absolument dans les mêmes conditions dans lesquelles elle se trouve contenue dans le sang ou la fibre musculaire. Dans cet état, 100 gr. de fibrine formeront une combinaison saturée avec 3 4/10 gr. d'acide arsénieux et avec 5 gr. de sublimé. D'un autre côté, le poids atomique de l'albumine des œufs et du sang, tel qu'il résulte de sa combinaison avec l'oxide d'argent, s'exprime par 7447 ; celui de la gélatine animale, par 5652. Saturés d'eau au même degré que dans un corps vivant, 100 gr. d'albumine se combinent avec 1 1/4 gr. d'acide arsénieux. Ces proportions, qu'on peut considérer comme portées au maximum, font voir, par l'élévation extraordinaire du poids d'atome des substances organiques, à quelle faible dose des corps tels que le sublimé et les acides arsénieux peuvent être mortels.

Toutes les substances employées comme contre-poisons opèrent exclusivement en enlevant à ces corps le caractère, le principe vénéneux, c'est-à-dire la faculté de se combiner avec des matières animales. Malheureusement il n'existe aucun autre corps qui puisse neutraliser ou vaincre cette faculté. Une fois formées, ces combinaisons ne peuvent être combattues que par des affinités violentes et non moins funestes.

Il faut donc que la médecine se contente d'amener la partie du poison qui reste encore libre et inactive à se combiner avec un autre corps qui, sous des conditions données, soit insoluble et indécomposable ; pour cet effet, l'*hydrate d'oxide de fer* est un des agents les plus précieux.

Nous avons déjà dit que si le sublimé et l'arsenic agissent simplement sur la surface des organes, il n'en meurt que la partie entrée en combinaison. Quant à la couenne qui résulte de ce dépérissement, elle est insensiblement déplacée et rejetée.

Sans aucun doute les sels d'argent solubles auraient, aussi bien que le sublimé, une influence mortelle, s'il n'existait dans le corps humain une cause qui la neutralise lorsque ces matières ne s'y trouvent pas en quantités excessives : cette cause, c'est la solution de sel commun qui domine dans tous les fluides. Du reste, le nitrate d'argent se combine comme le sublimé avec les parties animales, et ces combinaisons présentent tout à fait les mêmes caractères.

Elles préservent également les organes de la putréfaction et de l'érémacausie. En effet, appliqué sur la peau, en contact avec des fibres musculaires et d'autres matières animales, ce corps s'unit instantanément à elles. Les dissolutions de matières animales sont également précipitées par le nitrate d'argent ; elles en sont ce qu'on appelle coagulées.

Les combinaisons ainsi produites sont incolores ; elles résistent à la violence d'autres agents chimiques, et, comme toutes les combinaisons d'argent, noircissent à la lumière, qui réduit en partie l'oxide d'argent. Ainsi les matières animales qui se sont alliées au sel d'argent n'appartiennent plus au corps organisé et vivant : elles ont cessé de contribuer à l'assimilation, et, si elles sont reproductibles, elles se détachent du corps sous la forme d'une croûte de chair morte, pour être remplacées par une

partie saine et non combinée. Si l'on introduit dans l'estomac une quantité modérée de nitrate d'argent, il se transforme instantanément en chlorure par l'effet du sel marin ou de l'acide hydrochlorique libre que l'estomac renferme. Le chlorure d'argent est parfaitement insoluble dans l'eau pure; cependant il se dissout en très petite quantité dans une solution de sel marin et dans l'acide hydrochlorique; c'est cette petite quantité seule qui agit. Tout le reste se sépare et s'échappe du corps par les voies ordinaires. Ce fait est une conséquence du principe que dans le corps humain il n'est point d'action sans que les matières qui se rencontrent soient solubles, c'est-à-dire sans qu'elles possèdent la faculté d'obéir à toute espèce de mouvement.

Pour ce qui concerne les sels de plomb solubles, on sait qu'ils possèdent toutes les propriétés des sels d'argent et de mercure; cependant toutes les combinaisons de l'oxide de plomb avec les matières animales peuvent être décomposées par l'acide sulfurique étendu. C'est ce qui fait que la colique de plomb est inconnue dans toutes les fabriques de céruse où les ouvriers sont habitués à boire chaque jour, comme préservatif, ce qu'on nomme de la limonade d'acide sulfurique (quelques gouttes de cet acide mêlées à de l'eau sucrée).

Les matières organiques qui se sont combinées dans le corps avec des oxides ou des sels métalliques perdent leur faculté d'absorber et de retenir de l'eau, sans pour cela cesser d'être perméables aux liquides. Lorsqu'elles se trouvent en contact avec ceux-ci, elles se contractent et prennent un moindre volume. Une propriété particulière que possède en outre le sublimé ainsi que plusieurs sels de plomb, c'est que, en proportions considérables, ils ont le pouvoir de dissoudre les combinaisons insolubles qu'ils avaient formées d'abord, phénomène qui a pour conséquence non plus une contraction, mais une liquéfaction de l'organe empoisonné.

Les sels de cuivre peuvent, même en combinaison avec les acides les plus violents, être réduits à l'état de métal ou de protoxide par l'action de beaucoup de substances végétales, particulièrement par celle du sucre et du miel, et par conséquent être transformés en corps incapables de s'allier à des matières animales. Aussi les substances de ce genre sont-elles depuis longtemps employées comme les contre-poisons les plus efficaces.

Quant à l'action vénéneuse de l'*acide prussique*, des *bases organiques*, telles que la *strychnine*, la *morphine*, etc., nous ne connaissons pas encore de faits propres à conduire à des notions précises. Mais on peut prédire avec certitude que le temps n'est pas loin où des expériences sur la manière dont elles se comportent avec les substances animales donneront à cet égard l'explication la plus satisfaisante.

Les corps que nous avons examinés jusqu'ici exercent une action sur l'économie animale, soit parce qu'ils ont la faculté d'entrer en combinaison, soit parce qu'ils contiennent un principe vénéneux. Mais il existe

une classe de substances non moins mortelles qui sont le produit de certaines décompositions particulières et dont l'action est tout autre. Ces substances agissent comme poisons, en raison de l'état particulier dans lequel elles se trouvent.

Pour se faire une idée nette de leur mode d'action, il est nécessaire de se rappeler la cause qui provoque les phénomènes de fermentation, de putréfaction et d'érémacausie. Sous sa forme la plus simple, cette cause peut s'exprimer par la formule suivante, depuis longtemps érigée en principe par Laplace et Berthollet, mais sans qu'ils la démontrassent par la voie de l'expérience pour les phénomènes chimiques : *Une molécule étant mise en mouvement par une force quelconque, peut communiquer ce mouvement à une autre molécule qui se trouve en contact avec elle.* C'est là une loi de mécanique qui se manifeste toutes les fois que la résistance (force, affinité, cohésion) qui s'oppose au mouvement n'est pas suffisante pour le neutraliser.

Or, nous savons que le ferment est un corps en décomposition, dont les molécules sont à l'état d'équilibre détruit, à l'état de mouvement. Si on l'agite dans un vase avec de l'eau et du sucre, ses molécules transmettent leur état aux éléments du sucre ; ceux-ci se groupent alors de manière à former deux nouveaux composés plus simples, de l'acide carbonique et de l'alcool, composés dans lesquels les parties constituantes sont retenues en combinaison avec une force bien plus grande que dans le sucre. Cette force qui les maintient ainsi unies s'oppose à toute transformation ultérieure de ces nouveaux composés par l'effet du même mouvement.

Nous savons de plus que, si l'on met ce même sucre en présence d'autres matières, comme de la présure ou des principes de sucs végétaux en putréfaction, matières dont l'état de décomposition est différent de celui où se trouvent, par exemple, les molécules de la levure ; en d'autres termes, que si l'on communique aux éléments du sucre un mouvement différent, il se transforme et donne d'autres produits : nous n'obtenons plus alors de l'alcool et de l'acide carbonique, mais de l'acide lactique, de la mannite et de la gomme.

Un autre point que nous avons clairement établi, c'est que la levure mêlée à une solution de sucre pur disparaît peu à peu complétement, tandis que dans un suc végétal contenant en outre du gluten, ce dernier se décompose et se sépare sous la forme de levure. Cette levure elle-même était primitivement du gluten. Mais la transformation de celui-ci en levure dépend de la quantité de sucre en décomposition, c'est-à-dire en fermentation; car si la totalité du sucre disparaît et qu'il y ait encore du gluten non altéré dans le liquide, ce gluten ne subit aucune métamorphose par l'effet de la levure qui s'est séparée, mais il conserve entièrement ses caractères.

La levure est un produit de la décomposition du gluten qui, en présence de l'eau, entre à chaque instant dans une deuxième période de dé-

composition. C'est dans ce dernier état qu'elle acquiert la faculté de provoquer la fermentation dans une nouvelle quantité d'eau sucrée ; et si cette eau renferme du gluten, comme c'est le cas pour le moût de bière, la décomposition des éléments du sucre a pour conséquence une nouvelle production de levure. On conçoit d'après cela qu'il ne peut pas être question d'une reproduction de levure analogue à celle de la semence par la semence.

Voici une conclusion qui ressort de ces faits : un corps en décomposition, que nous nommerons l'excitateur, introduit dans un mélange liquide qui en contient les élements, peut se reproduire de la même manière que le ferment dans un suc végétal contenant du gluten, et cette transformation s'opère plus sûrement si parmi les éléments du mélange se trouve l'élément d'où l'excitateur a pris naissance. De plus, il est évident que si l'excitateur ne peut transmettre son état de métamorphose qu'à un seul élément du mélange liquide, ce sera par suite de la décomposition préalable de ce corps unique qu'il se reproduira.

Appliquons maintenant ces principes à des matières organiques, à des produits de l'économie animale. Nous savons d'abord que tous les éléments de ces matières dérivent du sang ; nous reconnaissons dans le sang, d'après sa composition et ses principes, la plus complexe de toutes les matières existantes. C'est que la nature l'a destiné à la reproduction de chaque organe, et lui a précisément donné pour caractère essentiel d'obéir à toute espèce d'attraction ; aussi ses éléments sont-ils dans une métamorphose continuelle, qui diffère suivant les modifications que chaque organe y apporte. Mais tandis que par l'activité de certains organes, de l'estomac par exemple, il fait prendre de nouvelles formes à toutes les matières organiques susceptibles de se métamorphoser, tandis qu'il contraint leurs éléments à concourir à la formation d'une seule et même substance, destinée à produire du sang, lui-même manque totalement de la faculté d'effectuer des métamorphoses; mais, par contre, il se prête à toutes les transformations, et sous ce rapport, aucune autre matière ne lui est comparable. Rappelons maintenant ce fait bien connu, que du sang corrompu, de la substance cérébrale, du pus, du fiel en putréfaction, appliqués sur des plaies vives, causent les vomissements, la prostration, et, après un temps plus ou moins long, la mort. Une particularité non moins bien constatée par l'expérience, c'est que les cadavres exposés dans un amphithéâtre d'anatomie passent souvent à un état de décomposition qui peut se communiquer au sang des êtres vivants, et que la moindre blessure faite avec un scalpel qui a servi à la dissection, peut occasionner une maladie mortelle.

Il faut encore ranger dans la classe des corps en décomposition, agissant par un effet identique, le principe vénéneux qui se développe quelquefois dans certaines préparations de charcuterie. Ce genre de poison est peu connu en France ; mais en Allemagne on a constaté jusqu'à présent plusieurs centaines de cas où la mort a été occasionnée par des bou-

dins gâtés. Ces accidents se présentent principalement dans le Wurtemberg, où il est d'usage de préparer ces sortes d'aliments avec les ingrédients les plus divers, tels que du sang, du foie, du lard, de la cervelle, du lait de vache, de la farine, du pain, du sel, des épices, etc. Convenablement apprêtés, ces boudins se conservent pendant des mois entiers et sont aussi sains qu'agréables au goût; mais s'il s'y trouve trop peu de sel, et surtout si l'exposition à la fumée a été tardive ou incomplète, il s'y développe, en partant du centre, une espèce particulière de pourriture qui ne se trahit par aucun développement de gaz; seulement la coloration du mélange devient moins foncée à l'intérieur, les parties en décomposition sont plus molles que les parties saines, et contiennent de l'acide lactique libre, ou du lactate d'ammoniaque, comme tous les produits de matières animales et végétales en putréfaction.

On a attribué le principe vénéneux de ces boudins à l'acide prussique, et plus tard à l'acide sébacique, sans avoir démontré, même par induction, que ces matières y fussent renfermées. Or, l'acide sébacique est tout aussi peu malfaisant que l'acide benzoïque, dont il se rapproche par un grand nombre de propriétés, et tous les symptômes de la maladie s'opposent à ce que l'on admette la présence de l'acide prussique.

La mort qui suit ce genre d'empoisonnement est constamment déterminée par la disparition de la fibre musculaire et de toutes les parties essentielles du corps qui ont la même composition qu'elle. Le malade se dessèche, se momifie pour ainsi dire; sa salive est visqueuse et infecte. Enfin, le cadavre présente la raideur de la congélation et ne tombe pas en pourriture. Quoiqu'on ait vainement cherché les éléments mortels des substances alimentaires dont nous parlons, il est du moins établi que l'eau bouillante et l'alcool leur enlèvent tout leur venin sans être absorbés par elles. On reconnaît précisément ici le caractère de toutes les matières qui n'exercent une action chimique qu'en vertu de l'état de décomposition dans lequel elles se trouvent. Cet état peut être détruit par l'effet de l'eau bouillante et de l'alcool, sans que ces agents s'emparent pour ainsi dire de la cause de la décomposition, car on ne peut pas retenir dans un fluide une activité ou une force.

Les matières de la classe qui nous occupe affectent l'organisme en tant que l'estomac, avec lequel elles sont en contact, devient incapable d'arrêter la décomposition à laquelle sont livrés leurs principes. Si par une voie quelconque elles passent dans le sang, elles communiquent à ses éléments toutes leurs propriétés actives. Dans l'empoisonnement par les boudins gâtés, le virus se comporte différemment de celui de la variole et d'autres, en ce qu'il est détruit par l'estomac; tout ce que le corps renferme de parties putrescibles se décompose peu à peu pendant la maladie qui suit l'empoisonnement, et, après la mort, il ne reste plus que la graisse, les nerfs et les os, substances qui, sous des conditions données, sont inaccessibles à la pourriture.

Il est impossible de se tromper sur le mode d'action des corps dont

nous nous occupons; car les expériences de Colin ont complétement démontré que la chair musculaire, l'urine, le fromage, la substance cérébrale, etc., tombés en pourriture, peuvent communiquer leur propre décomposition à une matière encore moins aisément décomposable que le sang. En effet, nous voyons que, mêlés dans de l'eau sucrée, ils déterminent la fermentation du sucre, la transformation de ses éléments en acide carbonique et en alcool. Si, par exemple, du pus, de la chair musculaire en putréfaction, appliqués sur des plaies vives, occasionnent des maladies terminées par la mort, c'est évidemment parce que leur état d'altération se communique au sang, leur principe générateur, de la même manière que du gluten en érémacausie ou en putréfaction produit, dans de l'eau sucrée, une métamorphose pareille en vertu même de son état.

Les venins qui se forment dans certaines maladies, comme la petite-vérole, la peste, la syphilis, opèrent exactement d'après ce même mode. Les éléments du sang donnent naissance à des produits d'une nature particulière, qui, mis en contact avec celui d'un homme en état de santé, y déterminent une décomposition identique avec celle qu'ils subissent eux-mêmes. Le mal est communiqué, et son principe semble s'être reproduit comme une semence engendrée par une autre.

Cette action particulière a des rapports si frappants avec celle de la levure sur des liquides contenant à la fois du sucre et du gluten, que depuis longtemps on avait établi entre elles une comparaison tout au moins figurée; et, en vérité, une observation plus approfondie de tous ces phénomènes a démontré que leurs effets sont dus à une même cause.

A l'air sec, loin de l'humidité, tous ces poisons se conservent longtemps sans altération. Mais exposés à l'air, à l'état humide, ils ne tardent pas à perdre toute leur activité. Dans le premier cas, sont réunies les conditions qui arrêtent leur décomposition sans les détruire; dans le second, celles sous lesquelles cette décomposition s'achève.

La *chaleur* et le *contact de l'alcool*, comme nous l'avons déjà dit, neutralisent leur puissance. Les *acides*, les *sels mercuriels*, l'*acide sulfureux*, le *chlore*, l'*iode*, le *brome*, les *principes aromatiques*, les *huiles volatiles*, et notamment les *huiles empyreumatiques*, la *fumée*, la *décoction de café*, toutes ces substances les dépouillent complétement de leur propriété contagieuse, soit en se combinant avec eux, soit en les décomposant d'une autre manière.

Remarquez que tous les agents que nous venons de nommer sont, sans exception, de ceux qui s'opposent en général à la fermentation, à l'érémacausie et à la putréfaction, et arrêtent ces décompositions chaque fois qu'ils se trouvent en quantité suffisante.

On n'a pas réussi non plus à isoler du virus de la petite-vérole, de celui de la peste, un principe spécial auquel on pût en attribuer les effets; c'est que ces effets sont dus à une force toute particulière dont l'existence

ne se révèle à nos sens que par ses phénomènes. Pour expliquer cette faculté propagatrice des contagions, on les a supposées douées d'une vie particulière, semblable à celle du germe dans la semence, c'est-à-dire de la faculté de se développer sous certaines conditions favorables, de se reproduire et de se multiplier. Certainement, c'est l'image la plus juste que l'on puisse employer pour se rendre compte de ces phénomènes, et elle s'applique aussi bien aux contagions qu'au ferment, à des substances animales ou végétales en état de fermentation, d'érémacausie et de putréfaction, au bois pourri qui amène peu à peu au même état le bois vert avec lequel il est en contact. Mais ajoutons que ce n'est rien de plus qu'une image.

Si l'on désigne par le mot vie *la faculté que possède une matière de faire naître dans une autre un changement par suite duquel la première se trouve reproduite avec toutes ses propriétés*, tous les phénomènes dont nous parlons ici sont indubitablement du ressort de la vie; nous ne devrons même pas restreindre cette expression à ces étroites limites, nous devrons l'étendre à la plus grande partie des phénomènes de la chimie organique tout entière. Partout où agissent des forces chimiques on se verra amené à présupposer la vie.

Ainsi, prenons un premier corps, par exemple l'oxamide, qui est à peine soluble dans l'eau et absolument sans saveur; mélangeons avec lui une seconde substance qui doive se reproduire, soit de l'acide oxalique en dissolution.

Voici ce qui se passe : dans les conditions convenables, l'oxamide, est décomposé par l'acide oxalique; les éléments de l'eau s'ajoutent à ceux de l'oxamide, et ce dernier donne naissance d'un côté à de l'ammoniaque, de l'autre côté à de l'acide oxalique, et ces substances se trouvent produites exactement dans le rapport nécessaire pour former un sel neutre.

Nous avons mis ensemble de l'oxamide et de l'acide oxalique; par l'effet d'une métamorphose, l'oxamide s'est décomposé en ammoniaque et en acide oxalique. L'acide oxalique qu'on avait ajouté primitivement et celui qui s'est régénéré s'emparent l'un et l'autre de l'ammoniaque, c'est-à-dire, après que la décomposition s'est accomplie, le liquide contient exactement autant d'acide oxalique à l'état de liberté que lorsqu'on a mis ces diverses substances en contact, et cet acide oxalique a entièrement conservé son efficacité. Peu importe que l'acide d'abord libre soit entré en combinaison ou que l'acide régénéré ait été mis en liberté, toujours est-il certain que par la décomposition il a été reproduit en égale quantité.

Si après la décomposition on introduit dans le mélange une quantité d'oxamide égale à la première, et qu'on le soumette à un traitement semblable, la même décomposition se répète exactement de la même manière. L'acide oxalique qui se trouvait en liberté s'est combiné, et une même quantité a été mise en liberté. On peut ainsi avec des proportions extrêmement petites d'acide oxalique décomposer des centaines de livres d'oxa-

mide, et avec un seul grain produire une quantité indéterminée d'acide oxalique.

Par le contact du virus de la petite-vérole, le sang subit une altération à la suite de laquelle ses éléments reproduisent de nouveau ce virus. Cette métamorphose ne s'arrête qu'après la transformation complète de tous les globules décomposables. De même, du contact de l'acide oxalique et de l'oxamide naît de l'acide oxalique qui agit semblablement sur une nouvelle quantité d'oxamide, et cette métamorphose n'a d'autres limites que celles de la proportion d'oxamide. A en juger par la forme extérieure, ces deux transformations doivent se ranger dans une même classe. Cependant un observateur superficiel pourra seul attribuer à un principe vivant ces derniers phénomènes, quoiqu'ils offrent une application rigoureuse de la définition que nous avons donnée de la vie. Ce sont de simples résultats des forces chimiques ordinaires.

L'expression de vie implique encore, outre l'idée de reproduction, celle d'une activité, d'une force se manifestant sous une forme déterminée. A l'aide des agents chimiques, on pourra bien produire les éléments de la fibre musculaire, de la peau, des cheveux, etc., mais jamais on ne créera un cheveu, une fibre, une cellule. C'est précisément la faculté de faire servir les aliments qui sont offerts aux organes, non seulement à reproduire leurs éléments, mais leur propre substance avec sa forme, sa composition et toutes ses propriétés ; c'est cette faculté, disons-nous, qui constitue le caractère essentiel de la vie organique et qui la distingue des forces chimiques. Celles-ci au contraire sont subordonnées à la cause elle-même qui détermine la reproduction des organes. L'existence de cette cause ne nous est révélée que par les phénomènes particuliers auxquels elle donne naissance, et nous en recherchons les lois comme celles de toutes les causes d'où dérivent des transformations et des mouvements.

Les forces chimiques sont modifiées dans leur effet par cette cause, comme elles le sont par l'électricité, la chaleur, le mouvement mécanique, le choc, le frottement. Ainsi elles peuvent subir, par l'influence de ces agents, un changement de direction, une augmentation ou une diminution d'intensité ; elles peuvent même être entièrement anéanties par eux.

Tel est le genre d'influence que la force vitale exerce sur les forces chimiques, et il ne faut pas lui en attribuer d'autre. Ainsi, partout où s'opèrent une combinaison et une décomposition, c'est l'affinité chimique et la cohésion qui agissent. Nous ne sommes convaincus de l'existence vitale que parce qu'elle se manifeste à l'aide d'instruments ou d'organes particuliers, qui en sont les mobiles. Mais, quel que soit le genre d'activité que présente une matière, si elle ne se révèle par aucune forme visible, si nous n'apercevons aucun organe d'où parte l'impulsion du mouvement ou de la transformation, il est certain qu'elle n'a point de vie ; son action est alors purement chimique, et se trouve plus ou moins modifiée par la cha-

leur, la lumière, l'électricité, ou toute autre influence, comme nous venons de le dire.

C'est de la même manière que la force vitale modifie l'effet des forces chimiques. Tout ce que nous nommons aliments, toutes les matières organiques qui doivent à ces aliments leur formation, sont des combinaisons chimiques, dans lesquelles conséquemment la force vitale n'a d'autre résistance à surmonter, pour engendrer les éléments des organes, que les forces chimiques qui les maintiennent en combinaison ; si les aliments possédaient une vie qui leur fût propre, ils offriraient par là un second obstacle que la force vitale des organes aurait à vaincre, en même temps que les forces chimiques augmenteraient la résistance. Aussi, toutes les substances destinées à l'assimilation sont-elles, au plus haut point, des corps composés, des molécules complexes, qui n'exercent aucune action chimique, ou du moins qui n'exercent qu'une action chimique extrêmement faible. Elles prennent naissance par la combinaison de deux ou de plusieurs molécules plus simples ; et à mesure qu'elles passent à un ordre de combinaison plus élevé, par l'accroissement du nombre des atomes de leurs éléments, on voit également diminuer leur tendance à former des combinaisons ultérieures, c'est-à-dire leur faculté d'exercer une action sur d'autres substances.

Mais avec leur complexité augmente aussi leur propension à se métamorphoser, sous l'influence de causes étrangères ; chaque force, dans bien des cas même déjà le choc ou le frottement, suffit pour troubler l'équilibre de leurs éléments, de manière qu'ils se groupent dans une nouvelle direction, et donnent ainsi des combinaisons plus simples et plus stables.

Pour nous résumer, le caractère spécial d'une substance alimentaire et assimilable est donc le défaut d'action chimique, c'est-à-dire la complexité de composition, ainsi que l'aptitude à subir des métamorphoses.

La force vitale trouble l'équilibre d'attraction de ces substances, comme peuvent le faire une foule d'autres agents. Mais le groupement de ces mêmes éléments sous une nouvelle forme accuse une attraction d'une nature toute particulière, prouve enfin l'existence d'une certaine force qui diffère de toutes les autres.

Tous les corps de composition simple, sans exception, possèdent une tendance incessante et plus ou moins prononcée à former des combinaisons. Si l'on compare, par exemple, l'acide oxalique, qui est le plus simple des acides organiques, avec l'acide stéarique, qui en est un des plus complexes, on voit que le premier possède une tendance bien plus énergique à se combiner avec d'autres corps.

En vertu de cette tendance, les corps d'une composition simple provoquent une transformation partout où ils ne rencontrent pas de résistance.

C'est la force vitale qui oppose à l'influence continue de l'atmosphère, de l'humidité, de la chaleur, sur l'organisme, une résistance jusqu'à un

certain point invincible. C'est le renouvellement constant, ce sont les compensations perpétuelles des différentes forces dont elle se compose qui entretiennent le mouvement et la vie. Une sagesse infinie, et c'est ce qu'il y a de plus merveilleux dans l'économie animale, a fait d'une cause d'altération sans terme, de la continuité de l'acte respiratoire, la source du renouvellement des organes, le moyen de résistance contre toutes les intempéries.

Si l'on introduit dans l'estomac ou dans un autre organe une combinaison chimique de composition simple, tendant par conséquent à former de nouvelles combinaisons ou à provoquer des altérations, il est clair qu'elle doit exercer une action chimique sur toutes les matières qui sont mises en contact avec elle ; elle doit tendre à se combiner avec elles ou à les décomposer.

L'action chimique de cette substance a naturellement la force vitale à surmonter ; cette dernière lui résiste, et il s'ensuit, selon le plus ou moins d'activité de la substance, une altération sans anéantissement de la force vitale, un effet hygiénique : ou bien le corps agissant succombe, il est digéré; ou bien l'action chimique prédomine , il agit comme poison.

Toutes les matières sont des aliments lorsqu'elles perdent le caractère qui leur est propre par l'influence de la force vitale, sans exercer d'action chimique sur l'organe fonctionnant.

Une deuxième classe de matières changent la direction et l'intensité de la résistance qu'oppose la force vitale, et par cela même les fonctions des organes sont également modifiées. Ces matières effectuent une perturbation, soit par leur seule présence, soit parce qu'elles éprouvent elles-mêmes une altération ; ce sont les *substances médicamenteuses.*

Les corps d'une troisième classe se nomment *poisons* lorsqu'ils ont la faculté de se combiner avec les organes ou leurs parties constituantes, et que cette tendance est plus forte que la résistance opposée par la force vitale. On conçoit du reste que le mode d'action chimique dépend entièrement de la masse et de l'état de ces corps.

Une augmentation de masse, qui toujours est l'équivalent d'une augmentation d'affinité, peut faire d'un *remède* un *poison* et réciproquement ; un *poison* peut agir comme *remède* s'il est administré à faibles doses.

Des aliments peuvent occasionner une maladie, c'est-à-dire dégénérer en poison, lorsque leur masse est assez considérable pour exercer une action chimique, ou que leur état ou leur présence ralentit, entrave ou arrête le mouvement des organes.

Un corps devient poison quand toutes les parties organiques avec lesquelles il est en contact ont formé avec lui une combinaison chimique ; il peut avoir une vertu médicamenteuse s'il n'a effectué qu'une altération partielle. De toutes les parties qui constituent l'ensemble des organes, il n'en est pas qui offre aux influences extérieures une résistance plus faible que le sang. Ce corps ne peut pas être considéré comme un

organe tout achevé ; c'est un organe qui se trouve continuellement dans un état de formation, c'est le générateur de tous les autres organes.

La force chimique et la force vitale s'y maintiennent entre elles dans un si parfait équilibre, que la moindre perturbation qui y survient par une cause quelconque amène une altération dans ses principes. Le sang ne saurait être séparé du corps sans subir une métamorphose instantanée, ni entrer en contact avec un organe quelconque sans céder à son attraction. Toutes les actions chimiques, quelque faibles qu'elles soient, l'altèrent ; ainsi, le contact momentané de l'air, par l'intermédiaire des celluleset des membranes, suffit pour changer sa couleur et sa composition. Leurs effets, loin de s'arrêter, se propagent de globule en globule ; et lorsqu'un corps les provoque, qui se trouve lui-même dans un état d'équilibre détruit, c'est-à-dire en fermentation, en putréfaction ou en érémacausie, cela entraîne la perturbation de l'équilibre des forces qui se trouvaient neutralisées dans le sang. La force chimique s'empare alors de la prépondérance à laquelle elle tend continuellement, et de cette lutte résultent des modifications innombrables dans la nature et l'état des combinaisons que forment les éléments du sang.

Tous les phénomènes s'opposent à ce que l'on admette dans les *contagions* une vie particulière. Leurs effets, il est vrai, ont certains rapports de ressemblance avec quelques actes de l'économie animale. Mais la cause de ces effets est simplement une action chimique que peuvent neutraliser d'autres actions chimiques s'exerçant dans un sens contraire. Des poisons qui se manifestent dans un corps malade, quelques-uns perdent et d'autres conservent dans l'estomac toute leur malignité ; et une preuve bien évidente de leur essence et de leur activité toutes chimiques, c'est cette circonstance que la première classe renferme ceux qui présentent une composition neutre ou alcaline, comme le virus de l'inflammation de la rate ou de la petite-vérole ; et la seconde ceux qui, comme le venin des boudins gâtés, ont une réaction acide. C'est l'acide libre, toujours présent dans l'estomac dans un cas, qui neutralise l'action chimique, et dans l'autre la fortifie encore, ou du moins n'y apporte aucun obstacle. Des observations microscopiques faites sur le pus putréfié et sur le vaccin, y firent découvrir des globules semblables à ceux du sang. Cette découverte fut une autorité nouvelle pour cette opinion, que la contagion était le produit d'un état morbide des organes. On vit dans ces globules le germe vivant de la maladie.

Un pareil système ne soutient pas l'épreuve de la discussion. N'a-t-il pas conduit les savants qui cherchent l'explication des phénomènes dans la forme de la matière, à considérer de même la levure comme animée, à en faire des végétaux ou des animalcules qui se nourrissent du sucre et rendent comme excréments l'alcool et l'acide carbonique ? Il serait chose singulière, merveilleuse, que de voir, pendant les actes de décomposition qui constituent la pourriture et la fermentation, naître de matières organisées et de parties d'organes des substances d'une structure

cristalline, des substances douées d'une forme géométrique. Nous savons au contraire qu'avant de se résoudre complétement en combinaisons inorganiques, un corps passe par une série de métamorphoses qui ne lui font perdre ses formes qu'insensiblement. L'œil peut ne pas distinguer l'altération qu'a éprouvée le sang en se décomposant, et si nous retrouvons ses globules dans un virus fluide et contagieux, cela prouve tout au plus qu'ils n'ont pris aucune part à la décomposition. On peut extraire des os tout le phosphate de chaux, de manière qu'ils deviennent transparents et flexibles comme de la peau ; d'un autre côté, on peut les réduire par la combustion à ne plus former qu'un squelette de phosphate de chaux, sans que pour cela ils perdent en rien leur forme. De même la décomposition du sang peut ne porter que sur certains éléments ou sur certains principes qu'elle détruit et fait disparaître, tandis que d'autres conservent la forme primitive. Il y a plusieurs contagions qui se propagent par l'air : on se verrait donc forcé de supposer de la vie à un gaz, à un corps aériforme.

Toutes les preuves qu'on a avancées pour établir que les contagions étaient animées d'une vie organique, sont tout au plus à considérer comme des images qui rendent les phénomènes sensibles sans les expliquer. Ces expressions figurées, dont l'esprit se contente si facilement dans toutes les sciences, ne sont qu'un mirage trompeur dans la recherche de la vérité.

Il est incontestable que les contagions sont l'effet d'une cause particulière, qui est subordonnée à certaines forces chimiques, et n'a aucun rapport avec la force vitale. Cette cause se manifeste partout où elle n'a aucune résistance à vaincre. Elle se décèle par une série connexe d'altérations et de métamorphoses qui se transmettent à toutes les matières susceptibles d'éprouver une transformation semblable. Ainsi une substance animale en décomposition ou un produit morbide né au sein des organes communique sa propre altération à toutes les parties d'un individu vivant qui sont susceptibles de la subir de même, si toutefois son action ne rencontre dans ces parties aucune cause qui l'arrête et la neutralise.

La maladie une fois communiquée, la métamorphose que la contagion a provoquée prend une série de formes sur lesquelles nous allons nous arrêter. Si, pour préciser nos idées à ce sujet, nous examinons les changements qu'un corps bien plus simple, le sucre, par exemple, éprouve sous des influences de la même espèce, nous voyons que le sang ou la levure en état d'altération le décompose en alcool et en acide carbonique. La présure en décomposition détermine un autre groupement de ses molécules, car sans qu'on y ajoute ou qu'on en retranche un élément, le sucre se change en acide lactique (1 atome de sucre de raisin $C_{12}\ H_{24}\ O_{12}$ donne 2 atomes d'acide lactique 2 $(C_6\ H_{12}\ O_6)$.

Le sucre, tel qu'il se trouve dans le suc d'ognons ou de betteraves, abandonné à la fermentation à une haute température, donne de l'acide

lactique, de la mannite et de la gomme. Selon le mode de transformation auquel étaient soumis les éléments du corps qui a provoqué la métamorphose, ceux du sucre se sont groupés sous une forme différente, et il en est résulté des produits différents. C'était le contact immédiat de la substance en décomposition qui déterminait le changement de forme et de composition des molécules du sucre; son éloignement met un terme à sa transformation; la métamorphose de la matière provocatrice est-elle accomplie et reste-t-il encore des éléments du sucre intacts, ceux-ci ne se décomposent plus. Dans aucun des modes de décomposition que nous avons mentionnés, le corps provocateur ne s'est reproduit, parce que les éléments du sucre ne réunissaient pas les conditions nécessaires.

De même que la levure, la viande corrompue, l'estomac de veau en décomposition altèrent le sucre sans en reproduire, les miasmes et quelques autres principes contagieux font naître des maladies dans lesquelles l'état de décomposition où ils se trouvent se transmet à certains organes, sans qu'ils se réengendrent eux-mêmes avec la forme et la constitution qui leur sont propres. Dans ce cas, la maladie elle-même n'est pas contagieuse. D'un autre côté, si l'on met de la levure en contact, non pas purement avec de l'eau sucrée, mais avec du moût de bière, qui contient du sucre et du gluten, on sait que la décomposition du sucre détermine dans le gluten un changement de forme et de constitution, et que ce dernier subit une première métamorphose; tant qu'il existe encore du sucre en fermentation, le gluten se sépare à l'état de levure, et acquiert ainsi la faculté d'opérer sur une nouvelle quantité d'eau sucrée ou de moût de bière. Si le sucre a disparu et qu'il reste encore du gluten, ce reste conserve sa nature primitive.

La reproduction du corps provocateur dépend ici : 1° de la présence des mêmes matières auxquelles il doit son origine première; 2° de celle d'une seconde matière qui soit susceptible de se décomposer au contact du corps provocateur.

Appliquons maintenant les mêmes expressions à la reproduction des contagions. Il est bien certain d'abord que toutes les maladies contagieuses naissent primitivement du sang, que par conséquent celui d'un homme sain contient l'élément de la décomposition duquel peut naître le corps provocateur. Ensuite, quand la transmission du mal est opérée, il faut en préjuger que le sang contient un second élément susceptible d'être décomposé par ce dernier. Ce n'est qu'à la suite de cette seconde métamorphose que le corps provocateur originaire peut se reproduire.

La prédisposition à être atteint d'une contagion suppose dans le sang d'un homme sain la présence d'une certaine quantité de ce second corps. A mesure que sa masse augmente, s'accroît aussi la prédisposition de l'individu, puis la violence de la maladie, dont les phases en suivent la diminution et la disparition. Si l'on introduit dans le sang d'un homme sain, mais prédisposé à la contagion, une quantité même imperceptible de la matière provocatrice, celle-ci s'y reproduira, comme la levure dans

le moût de bière ; son état de métamorphose se transmettra à l'une des parties constituantes du fluide, et par suite de la métamorphose qu'elle subira, une autre de ces parties pourra donner naissance à un corps identique ou semblable au provocateur, corps dont la masse devra constamment s'accroître : la métamorphose de ce nouveau provocateur s'opère plus lentement dans le sang que la combinaison qu'il décompose.

De même, par exemple, si la métamorphose de la levure reproduite s'opérait dans la fermentation du moût de bière avec la même rapidité que celle des molécules du sucre, toutes les deux substances disparaîtraient en même temps dès que la fermentation serait entièrement accomplie. Mais la première a besoin d'un temps bien plus long, et quand la seconde est déjà disparue tout entière, il reste de celle-là une quantité bien plus considérable qu'auparavant et qui, gardant toutes ses propriétés actives, passe par une succession non interrompue de métamorphoses.

La décomposition d'une molécule sanguine se communique à une seconde, puis à une troisième, et ainsi à toutes celles du corps entier ; elle passe à une molécule saine d'un second, d'un troisième individu, etc., c'est-à-dire qu'elle occasionne en eux le développement de la même maladie. On ne saurait nier qu'il existe dans le sang un grand nombre de matières particulières qui varient suivant les individus, et même chez un individu unique, suivant les diverses périodes de son développement. Dans l'enfance et dans la jeunesse, le sang contient des quantités de matières qui ne s'y retrouvent plus à un autre âge.

La prédisposition à être infecté pendant l'enfance par certains corps provocateurs suppose nécessairement une propagation, une reproduction de ces corps, par suite de la métamorphose des matières contenues dans le sang. Si elles manquent, il n'y a pas de contagion. La maladie prend le nom de *bénigne* quand les métamorphoses des deux parties constituantes du corps, non essentielles à la vie, s'accomplissent simultanément sans que d'autres prennent part à leur décomposition, sans que des organes en soient atteints; dans le cas contraire, elle est *mortelle*.

Il est impossible de concevoir dans le sang une mutation de substances, une métamorphose de ses principes en graisse, en fibre musculaire, en nerfs, en matière cérébrale, en os, en cheveux, etc., une transformation des substances alimentaires, sans une formation simultanée de nouvelles combinaisons qui sont expulsées par les organes sécrétoires. Dans l'homme fait, ces sécrétions diffèrent peu de composition et de quantité. Chez lui, toutes les parties sont arrivées à leur développement ; ce qu'il consomme ne sert pas à l'augmentation de sa masse, mais seulement au remplacement des substances qu'il a dépensées; car chaque mouvement, chaque exercice de forces, chaque acte organique est déterminé en lui par une mutation de substances, par une forme nouvelle que revêtent ses parties constituantes *.

* Les recherches de Barruel sur la diversité extraordinaire des odeurs qu'exhale le

Dans l'enfance, il se joint à cette activité normale qui a pour objet la sustentation, une activité extraordinaire, principe de l'accroissement et de l'augmentation de la masse du corps dans toutes ses parties; nécessairement le corps renferme pendant le temps de sa jeunesse une bien plus grande quantité de matières étrangères à l'économie que le sang répand dans toutes ses parties.

Les organes évacuatifs dans leur état normal les expulsent du corps, mais une perturbation quelconque dans leurs fonctions fait qu'elles s'accumulent dans le sang ou spécialement dans une partie du corps. La peau, le poumon ou d'autres organes exécutent les fonctions des organes malades; et si alors les sécrétions se trouvent soumises à une métamorphose progressive, elles ont la faculté de provoquer la même altération dans d'autres organes entièrement sains; seulement il faut que ceux-ci soient prédisposés à cette communication, c'est-à-dire qu'ils contiennent une substance qui puisse subir le même mode de décomposition.

La production de ces matières prédisposantes peut être déterminée par le genre de vie, par la nourriture, et un excès de mets fortifiants et sains est tout aussi propre à amener ce résultat que les privations, la malpropreté ou l'usage d'aliments corrompus. Toutes ces causes de contagion doivent être regardées comme fortuites; on peut empêcher leur formation, leur accumulation, ou même les expulser du corps, sans troubler ses fonctions essentielles, sa santé. Le développement et l'effet des contagions sont donc, sous ce point de vue, une action chimique qui s'opère dans le corps vivant, et à laquelle prennent part toutes les matières, toutes les parties constituantes des organes où elle n'est pas vaincue par la force vitale. Conséquemment, cette action s'étend à toutes les parties du corps, ou bien se restreint à certains organes; en un mot, la maladie attaque un organe en particulier ou les attaque tous, selon la faiblesse ou l'intensité de la résistance. Dans le sens chimique abstrait, la reproduction d'une contagion suppose une matière qui se décompose complétement, et une autre dont la décomposition est amenée par l'acte de la métamorphose de la précédente. Cette deuxième matière en décomposition, c'est la contagion régénérée. Dans le principe, celle-ci a été en toutes circonstances une partie constituante du sang; celle-là peut être un élément fortuit ou nécessaire à la vie. Si les deux éléments sont indispensables à la continuation des fonctions vitales de certains organes essentiels, la mort est le résultat de la métamorphose. Si au contraire ces fonctions ne sont pas immédiatement arrêtées par l'absence du principe sanguin qui a été altéré, elles continuent à s'exercer quoique d'une manière anormale, et le malade devient convalescent. Dans ce cas, les produits encore exis-

sang, quand on y a mêlé un peu d'acide sulfurique, démontrent nécessairement l'existence de matières particulières dans des individus différents : ainsi le sang d'un homme blond donne une autre odeur que celui d'un brun. Sous ce rapport encore le sang de certains animaux présente des différences très remarquables avec celui de l'homme.

tants de la métamorphose du sang servent eux-mêmes à l'assimilation, et il se forme des sécrétions d'une composition particulière. L'altération du principe sanguin est-elle un produit d'un genre de vie anormal, son développement est particulier à une certaine période de la vie, et celle-ci écoulée, l'individu perd sa prédisposition à contracter le mal. Le mode d'action du vaccin démontre qu'un élément quelconque du sang éprouve par son influence une décomposition particulière à laquelle les autres restent étrangers. Il est impossible de conserver à ce sujet le moindre doute, si l'on se rappelle la manière d'agir de la lie.

La lie et la levure superficielle dérivent toutes deux du gluten, comme le virus de la vaccine et celui de la petite-vérole naissent du sang.

La levure superficielle et le virus de la petite-vérole provoquent également une métamorphose tumultueuse, l'une dans les sucs végétaux, l'autre dans le sang, substances qui contiennent leurs principes. Tous deux se reproduisent avec toutes leurs propriétés. La lie n'agit que sur le sucre et y occasionne une métamorphose singulièrement lente à laquelle le gluten ne prend aucune part; seulement par l'influence de l'air celui-ci subit une altération de forme et de composition par suite de laquelle la lie renaît également avec toutes ses propriétés. Le vaccin doit agir de la même manière que la lie; il décompose sans doute un principe du sang et se reproduit dans un autre, mais par un procédé de décomposition tout différent; le produit possède du reste la forme et toutes les propriétés du vaccin. Certainement la prédisposition à être atteint par la petite-vérole cesse après l'inoculation, précisément parce qu'un mode de décomposition tout particulier, et artificiellement provoqué, a détruit et éloigné la matière dont la présence déterminait cette prédisposition. Cette matière peut se reproduire dans le même individu, et être éloignée par une seconde et une troisième inoculation. Il n'est pas d'organe où les actions chimiques se propagent plus aisément que dans le poumon, pas de maladie plus commune, plus dangereuse, que les maladies pulmonaires.

Si l'on admet que l'action chimique et la force vitale se maintiennent réciproquement en équilibre dans le sang, il est certain que dans le poumon, où l'air et le sang sont en contact médiat, la première est, jusqu'à un certain point, prépondérante, car l'organe même a reçu de la nature une disposition toute favorable à son influence; il n'oppose aucune résistance à la transformation du sang veineux.

Les pulsations du cœur n'accordent qu'un temps extrêmement court au contact de l'air avec le sang veineux, et en éloignent brusquement le sang artériel qui se produit; ainsi ils préviennent toute altération ultérieure que ce dernier subirait sans cela. Chaque dérangement des fonctions du cœur, chaque action chimique extérieure, quelque faible qu'elle soit, occasionne un changement dans l'acte respiratoire; des substances solides, des particules de matières inorganiques, végétales et animales (de la farine, des filaments de laine), agissent comme lorsqu'elles sont introduites dans un fluide saturé, en voie de cristallisation; elles entraînent

la séparation des matières solides du sang, et empêchent ainsi l'action de l'air.

Les substances gazeuses en décomposition ou exerçant une action chimique, comme l'acide hydrosulfurique, l'acide carbonique, etc., introduites dans le poumon, y rencontrent une résistance moindre que dans tout autre organe. La combustion lente qui s'y opère est activée par toutes les matières qui se trouvent elles-mêmes dans un état de métamorphose, ainsi que par l'ammoniaque, et en général par les alcalis; elle est ralentie par les substances empyreumatiques volatiles, les huiles essentielles et les acides. L'acide hydrosulfurique décompose le sang instantanément; l'acide sulfureux se combine avec le principe constituant des membranes et des cellules. Si par son contact une matière en décomposition fait prendre une autre marche à l'acte respiratoire, ou qu'elle communique son propre état à la masse du sang, il en résulte une maladie.

Cette matière est-elle le produit d'une maladie, c'est une *contagion*; est-elle le produit de la putréfaction et de l'érémacausie de quelque substance animale ou végétale, agit-elle en vertu de son caractère chimique et non de son état, en formant une combinaison ou en causant une décomposition, c'est un *miasme*.

Les contagions gazeuses sont des miasmes qui naissent du sang d'un animal vivant et peuvent se reproduire dans le sang d'un autre animal vivant. Mais les miasmes proprement dits occasionnent une maladie sans se reproduire.

Toutes les observations faites sur les contagions gazeuses démontrent que ce sont également des matières qui se trouvent dans un état de décomposition. L'air qui en est chargé dépose extérieurement sur des vases remplis de glace une eau qui en tient une certaine quantité en dissolution. A chaque moment cette eau change d'état; elle se trouble et se corrompt, comme on dit communément; ou, ce qui est indubitablement plus exact, l'état de décomposition où se trouve la matière contagieuse en dissolution s'accomplit dans l'eau.

Tous les gaz qui s'exhalent de matières animales et végétales en putréfaction ou sont les produits d'un état morbide, possèdent, à l'ordinaire, une odeur particulièrement repoussante, désagréable ou fétide, qui annonce dans la plupart des cas la présence d'une matière en voie de décomposition, c'est-à-dire soumise à une action chimique. Cette odeur même peut être fort souvent regardée comme la réaction des nerfs olfactifs, comme la résistance opposée à l'action chimique par la force vitale. Un grand nombre de métaux exhalent une odeur par le frottement, mais jamais ce ne sont ceux que l'on appelle *métaux précieux*, c'est-à-dire auxquels l'air, en présence de l'humidité, ne fait éprouver aucune altération. L'arsenic, le phosphore, le musc, les huiles de lin, de citron, de térébenthine, de rue, de menthe, etc., n'exhalent d'odeur que pendant qu'ils se décomposent, c'est-à-dire qu'ils s'oxident à la température ordinaire.

Il en est ainsi de toutes les contagions gazeuses : elles sont, le plus souvent, accompagnées d'ammoniaque qui, dans beaucoup de cas, est cause de leur forme gazeuse, de la même manière qu'elle est cause de l'odeur d'un grand nombre de substances qui, à elles seules, sont fort peu volatiles et même souvent sans aucune odeur *.

L'ammoniaque accompagne dans leur marche la plupart des affections morbides; elle ne manque jamais dans celles où se développent des contagions. Elle est un produit constant de toutes les matières animales en décomposition. On remarque sa présence dans toutes les chambres de malades, surtout quand le mal est de nature à se communiquer.

Si l'on condense avec de la glace l'humidité de l'air qui contient le principe volatil de la contagion, il occasionne dans une solution de sublimé corrosif un précipité blanc, absolument comme il arrive par une dissolution d'ammoniaque.

Le sel d'ammoniaque que l'on obtient par l'évaporation de l'eau de pluie, après y avoir ajouté un acide, exhale, quand on remet l'ammoniaque en liberté par de la chaux, cette odeur cadavéreuse si reconnaissable, ou celle qui est particulière aux amas de fumier.

En évaporant des acides dans un air imprégné de contagions gazeuses, on neutralise l'ammoniaque, on empêche la décomposition de faire de nouveaux progrès, et l'on détruit complétement ses effets. L'acide hydrochlorique, ainsi que l'acide acétique, et, dans beaucoup de cas, l'acide nitrique, sont à préférer à tous les autres.

Le chlore, qui détruit si facilement l'ammoniaque et les matières organiques, a sur le poumon une influence si funeste qu'on le met au nombre des substances les plus vénéneuses, de celles qu'on ne peut jamais employer là où respirent des hommes.

L'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, qui s'échappent en grande quantité des cloaques, peuvent être rangés parmi les miasmes les plus dangereux. On combat avec beaucoup de succès le premier par des alcalis; le second en brûlant du soufre (acide sulfureux), ou en faisant des fumigations d'acide nitrique.

Il est d'un haut intérêt pour la physiologie et la pathologie, particulièrement sous le rapport du mode d'action des remèdes et des poisons, de connaître la manière dont se comportent certaines combinaisons organiques.

On connaît plusieurs substances en apparence tout indifférentes, qui, en présence de l'eau, ne peuvent être mises en contact sans éprouver une métamorphose complète. Toutes celles qui effectuent ainsi les unes sur les autres une décomposition réciproque, appartiennent à la classe des molécules les plus composées.

L'amygdaline, par exemple, est une substance parfaitement neutre, lé-

* ROBIQUET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, T. XV, page 27.

gèrement amère, très soluble dans l'eau. Elle forme un des éléments des amandes amères : si, en présence de l'eau, on la met en contact avec un des éléments des amandes douces, la synaptase, elle disparaît entièrement, sans dégagement de gaz. L'eau contient alors de l'acide hydrocyanique libre, de l'hydrure de benzoïle, un acide particulier et du sucre, toutes substances dont les éléments seulement préexistaient dans l'amygdaline. On obtient le même résultat en broyant et en humectant d'eau les amandes amères, car elles renferment le même principe blanc que les douces.

De là vient que le son d'amandes amères, après avoir été traité par l'alcool, ne donne plus, quand on le distille par l'eau, d'huile chargée d'acide hydrocyanique. La raison en est que le corps qui provoque la formation de cette matière volatile se dissout sans altération dans l'alcool, et a été enlevé au son d'amandes. Pareillement les amandes amères broyées ne donnent plus d'amygdaline, dès qu'elles ont été humectées d'eau, car l'eau la décompose totalement.

La graine de moutarde blanche et celle de moutarde noire ne décèlent, par l'odeur, la présence d'aucune matière volatile. En l'exprimant, on en retire une huile grasse, d'une odeur douce, sans trace d'âcreté. Mais si l'on broie la graine et qu'on la distille avec de l'eau, il s'en échappe avec les vapeurs d'eau une huile volatile très âcre, que l'on n'obtient plus cependant en traitant la graine par l'alcool, avant de la mettre en contact avec l'eau. Dans l'alcool se retrouve une matière cristalline, la synapine, et plusieurs autres corps non âcres, dont le contact avec l'eau et avec le principe albumineux de la graine donnait naissance à l'huile volatile.

Ainsi que ces exemples le démontrent, des corps que la chimie inorganique regarde comme absolument indifférents, parce que leur caractère chimique ne se révèle point par des réactions saillantes, se décomposent donc mutuellement par leur contact; leurs principes se groupent d'une manière particulière pour former de nouvelles combinaisons; une molécule complexe se dédouble en deux ou plusieurs autres moins complexes, par une simple perturbation dans l'attraction de ses éléments. Il faut que cette matière blanche, semblable à l'albumine coagulée, et qui forme une des parties constituantes des amandes et de la moutarde, se trouve dans des circonstances données pour agir sur l'amygdaline et sur les éléments de la moutarde, d'où se forme l'huile volatile.

Si l'on met des amandes douces, pelées et broyées, dans de l'eau bouillante, qu'on les traite par de l'alcool bouillant ou par des acides minéraux, qu'ensuite on les mette en contact avec des sels mercuriels, elles perdent complétement la faculté d'effectuer la décomposition de l'amygdaline. C'est que la synaptase est un corps fort azoté qui ne se conserve pas, dissous dans l'eau; la solution se trouble très promptement, dépose un précipité blanc et exhale une odeur de pourriture. Il est extrêmement vraisemblable que l'état d'équilibre détruit des éléments de la synaptase dis-

soute dans l'eau, est la cause de la métamorphose de l'amygdaline. Sous ce rapport, il y a une ressemblance extraordinaire entre les effets de ce corps et ceux de la présure mise en contact avec le sucre.

L'orge germée et les céréales en général, à l'époque de la germination, renferment une matière particulière, la *diastase*, qui s'est formée du gluten pendant cet acte, et qui, à une certaine température, ne peut être mise en présence de l'eau et de la fécule, sans altérer celle-ci.

Si l'on répand de l'orge germée et moulue sur de l'empois d'amidon chauffé, celui-ci devient, au bout de quelques instants, liquide comme de l'eau, et la dissolution contient alors une matière qui se rapproche de la gomme par plusieurs de ses propriétés. En augmentant la quantité d'orge et en chauffant plus longtemps, on lui fait prendre une saveur douce: tout l'amidon se trouve enfin changé en sucre de raisin. Mais pendant la conversion de l'amidon, les éléments de la diastase se sont également groupés de manière à former de nouvelles combinaisons.

La transformation en sucre de raisin de tous les aliments amylacés, dans le diabète sucré, suppose la présence d'une matière, d'un élément ou des éléments d'un organe subissant une action chimique à laquelle la force vitale n'oppose pas de résistance. Il est à croire que les parties constituantes de l'organe et la fécule éprouvent simultanément une altération continue.

Plus le malade consomme d'aliments de cette nature, plus son mal prend d'intensité. Mais en le nourrissant exclusivement de substances qui ne donnent pas lieu aux mêmes métamorphoses, en activant la force vitale par un régime excitant et fortifiant, on réussit enfin à vaincre l'action chimique, c'est-à-dire à guérir la maladie.

La transformation de la fécule en sucre peut s'opérer également par le gluten pur et par des acides minéraux étendus.

Tous ces faits démontrent que, dans les molécules organiques complexes, les décompositions et les transformations les plus diverses peuvent être effectuées par toutes les causes qui apportent une perturbation dans l'attraction de leurs éléments.

Exposons du cuivre humide à un air contenant de l'acide carbonique; ce contact activera l'affinité du métal pour l'oxigène de l'air, au point qu'ils se combineront et que la surface du cuivre se couvrira de carbonate de cuivre.

Mais deux corps qui ont la faculté de se combiner prennent, au moment du contact, un état électrique contraire.

L'attouchement du fer, développant dans le cuivre un état électrique particulier, lui enlèvera la faculté de se combiner avec l'oxigène, et fera que, toutes les conditions étant égales, il conservera son poli.

En exposant une dissolution aqueuse d'acide prussique à une température de 180°, on trouble la direction et l'intensité de l'action chimique, on change les conditions sous lesquelles les éléments de l'acide prussique possédaient la faculté de s'allier pour former ce corps: troublés par la

chaleur, ils s'unissent à ceux de l'eau, et se groupent dans un autre ordre, en formant du formicate d'ammoniaque.

Il suffit d'un mouvement mécanique, d'un frottement ou d'un choc, pour détruire l'équilibre des éléments dans le mercure et l'argent fulminant et amener un nouveau groupement de ces éléments. Ces mêmes causes peuvent déterminer dans un fluide la formation de combinaisons nouvelles.

De la même manière que l'électricité et la chaleur peuvent modifier les résultats de l'affinité chimique, que les attractions réciproques des corps sont subordonnées à des causes innombrables qui changent l'état de ces corps et la tendance de leurs attractions, de la même manière la force vitale influe sur la manifestation des forces chimiques dans les actes de l'économie.

La faculté des corps élémentaires de former les combinaisons particulières qui se produisent par la végétation ou par la vie animale n'est autre chose que l'*affinité chimique;* mais la cause qui les empêche de s'unir et de céder aux attractions qui dans d'autres conditions les porte t les uns vers les autres, la cause donc qui les dispose dans l'être vivant et leur assigne une forme spéciale, c'est la *force vitale.*

Lors même que la condition de l'existence de ces combinaisons vient à cesser et que la vie est éteinte, la plupart des molécules organiques conservent leur forme et leur nature uniquement en raison de leur inertie. Car, d'après une loi générale, la matière ne possède pas de mouvement par elle-même. Un corps mis en mouvement ne perd ce mouvement que par une résistance. Il faut que tout corps en repos reçoive une impulsion étrangère pour se mouvoir et en général pour agir.

Dans les molécules organiques complexes, où un si grand nombre d'éléments se trouvent unis, et que des causes si nombreuses empêchent de se former par les moyens ordinaires, ce sont précisément ces mêmes causes qui provoquent des décompositions quand la force vitale ne s'oppose plus à leur action. Le contact de l'air, la plus faible action chimique, souvent même l'attouchement seul d'un corps dont les parties sont en état de mouvement ou de décomposition, suffit pour tirer ces combinaisons du repos et troubler l'équilibre de leurs éléments. Il en résulte immédiatement un nouveau groupement moléculaire, suivant l'intensité d'attraction de ces éléments, c'est-à-dire qu'il naît des combinaisons nouvelles où domine la force chimique, qui s'oppose à toute altération ultérieure provoquée par la même cause; des produits nouveaux, où les éléments, groupés dans un autre ordre, opposent à la cause perturbatrice une barrière, et même, sous certaines conditions, une résistance insurmontable.

FIN DE L'INTRODUCTION.

A

M. GAY-LUSSAC,

PAIR DE FRANCE,

De l'Académie royale des Sciences de l'Institut, etc., etc.

HOMMAGE

De Reconnaissance et d'Amitié.

PRÉFACE.

L'ouvrage que je présente au public, est peut-être plutôt un essai d'un nouveau système de chimie organique, qu'un traité complet de cette science. C'est surtout dans la classification des combinaisons organiques que j'ai éprouvé les mêmes difficultés qu'ont rencontrées tous mes devanciers.

La description de ces composés par groupes, suivant l'analogie de leurs propriétés, telle qu'elle est reçue en chimie minérale, offre, il est vrai, beaucoup d'avantages sous le rapport de l'exposition, en ce qu'elle permet d'établir certaines comparaisons fort commodes et faciles à saisir; mais elle a de grands inconvénients pour l'enseignement.

Ce ne sont pas les propriétés physiques des composés organiques, qui nous feront jamais connaître leur véritable nature, car souvent, tout en présentant entre eux une parfaite similitude de forme, d'état, de couleur, de volatilité, ces combinaisons donnent lieu à des réactions chimiques tellement disparates, qu'on ne saurait se décider à les ranger dans une seule et même classe. Si l'on

différencie les corps selon leurs propriétés physiques, on ne peut traiter séparément l'aldéhyde, l'alcool et l'acétone; de même la salicine et la phlorizine doivent être décrites parmi les substances amères cristallisables.

Mais cette méthode brise les liens naturels qui rattachent les matières organiques les unes aux autres, et du reste, ce qui empêche encore de l'appliquer dans toute sa rigueur, c'est l'existence d'une certaine classe de corps, tels que l'oxamide, l'orcine, l'alloxane, l'alloxantine, dont on ne connaît pas d'analogues en chimie minérale.

Pour établir un système rationnel de chimie organique, il faut, avant tout, connaître à fond *la constitution* des corps dont elle s'occupe. Or, nous n'avons pas même de notions précises sur celle des bases et des acides les plus répandus, et nous ignorons complétement la nature chimique du sucre et de l'amidon.

La chimie organique se trouve aujourd'hui au même période que la chimie minérale au temps de Lémery, et il me semble que pour les ouvrages destinés à l'enseignement on ne saurait adopter de forme plus convenable que celle dont cet habile professeur avait revêtu ses leçons.

Depuis quinze ans que, dans mes cours, j'expose la chimie organique, je me suis habitué à réunir par groupes les combinaisons qui ont entre elles quelque connexion sous le rapport des propriétés chimiques, en commençant par celles que la nature nous offre toutes faites, et y rattachant successivement les produits qui résultent de leur décomposition par les divers agents. En développant ensuite les caractères particuliers et le mode de formation de ces produits, il m'était possible de tracer dans l'esprit de mes auditeurs une image nette et ineffaçable

des rapports qui existent entre le corps primitif et ces produits. De cette manière, les commençants se familiarisaient avec les procédés d'investigation dont la science peut disposer, et portaient leur attention vers les formes nombreuses que les composés organiques acquièrent sous l'influence de la chaleur et des agents chimiques. D'ailleurs, on ne disconviendra pas que, dans un cours de chimie organique, on ne saurait, par exemple, traiter séparément l'acide oxalique et l'oxamide, l'essence d'amandes amères et l'acide benzoïque, l'acétone et l'acide acétique. J'ai donc pensé qu'une méthode, basée sur ce principe, était indispensable dans un ouvrage qui a pour objet de développer la connexion des combinaisons organiques, sous le point de vue chimique.

En chimie minérale, les corps simples nous fournissent les éléments nécessaires pour constituer les divers groupes de combinaisons; en chimie organique, nous sommes forcés de prendre pour point de départ certains composés hypothétiques, en faveur de l'existence desquels parlent un grand nombre d'analogies. Aujourd'hui, dans l'intérêt de la science, l'admission des radicaux composés est indispensable, et peu nous importe qu'on parvienne à les isoler ou non, pourvu que par eux on arrive au but qu'on s'est proposé en les introduisant. Or, ce qu'on a voulu atteindre par leur intermédiaire, c'est le moyen d'étendre à certains groupes de corps, les principes qui nous ont guidés dans l'étude de la chimie minérale. Quant à leur application, les points de vue d'où l'on peut partir sont certainement bien variés, mais seulement il faut préférer ceux qui ne sont pas en

contradiction avec eux-mêmes, et qui expliquent d'une manière logique tous les phénomènes.

Formuler les phénomènes de la nature à l'aide d'expressions rationnelles, tel est le but des sciences physiques. En cherchant à appliquer dans son ensemble un système sur la constitution d'une série de combinaisons connues, à une autre série, dont il nous manque un grand nombre de termes, nous parvenons à découvrir ces termes inconnus et à démêler les points de dissemblance ou d'analogie des deux séries, et par cela même à redresser nos vues ou à les échanger contre d'autres plus exactes. Lorsqu'enfin la lutte s'est engagée entre les opinions divergentes, la vérité ne tarde pas à en sortir triomphante, et c'est toujours ainsi qu'elle s'est révélée. Rejeter d'une manière absolue ces systèmes et les théories qu'ils entraînent, seulement pour éviter la lutte, ce serait anéantir les bases de la science.

Dans ces derniers temps, plusieurs chimistes se sont ouvertement prononcés contre les idées anciennes, qui ont été pour nous la source de tant de découvertes, et ont voulu les remplacer par des formules purement numériques, expressions vides, et ne désignant autre chose que la composition brute des corps. Ces savants ont pris à tâche de développer les modifications que les formules primitives des corps subissent par l'influence de certains agents, et d'exclure les considérations d'un ordre plus élevé, dont il faut nécessairement tenir compte lorsqu'il s'agit de la nature et des réactions des composés chimiques. Ainsi, certains auteurs, si vous leur demandez quelle est la constitution de l'éther, vous diront simplement : c'est $C_4\ H_{10}\ O$; d'autres, pour l'alcool, vous répondront : $C_2\ (H_{12}\ C_2\ O_2)\ 16$.

Certes, si la chimie n'avait d'autre but que de rechercher des résultats numériques, et des progressions géométriques, il y aurait une grande chance de succès à traiter mathématiquement toutes ces questions-là, mais, dans l'état actuel de nos connaissances, cette méthode est vicieuse, elle entrave toute espèce de progrès, sans compter que pour chaque nouvelle découverte elle présenterait des difficultés insurmontables. Pour les chimistes qui professent ces opinions, le cyanure de mercure ne serait jamais autre chose que le corps $C_2 N_2 Hg$; pour ceux qui l'ont considéré comme une combinaison d'un métal avec un radical composé, jouissant des propriétés d'un élément, ce corps est devenu le point de départ des découvertes les plus nombreuses et les plus importantes qui aient été faites en chimie organique.

Après la recherche des proportions numériques, la question de savoir de quelle manière les éléments se trouvent groupés dans une combinaison, est certes la plus importante pour le développement de la science.

Sous l'influence de certains agents chimiques, il s'opère dans les corps certaines substitutions qu'on ne saurait rattacher à aucune règle fixe. Tous les efforts qu'on a faits à ce sujet ont échoué, et l'on a vu renversées le lendemain, les lois que la veille on avait crues acquises à la science. Pour certains cas particuliers, que la théorie indique, les substitutions se font, il est vrai, d'après des règles assez constantes, mais cela n'autorise à faire aucune induction pour des cas où l'analyse seule semble les établir. Ainsi, en considérant l'existence des acides nitrosulfurique $SO_2 N_2 O_2$, chloro-sulfurique $OS_2 CL_2$, iodosulfurique $SO_2 J_2$, on peut bien

se transforme à 130° en sulfure de carbone, soufre et mellon; 4 atomes $N_8\ C_8\ S_8$ se transforment en effet en :

sulfure de carbone	=	$S_4\ C_2$
mellon		$C_6\ N_8$
soufre		S_4
4 atomes de sulfocyanogène	=	$S_8\ C_8\ N_8$

L'alcool, en perdant 4 atomes d'hydrogène, donne de l'aldéhyde $(C_4\ H_{10}\ O,\ aq.) - H_4 = C_4\ H_6\ O,\ aq.$

Toutes les fois que l'oxigène d'une combinaison oxigénée est remplacé par son équivalent de soufre, on obtient un sulfure du même radical, qui possède des propriétés analogues à celles de la combinaison oxigénée, qui lui a donné naissance. Ainsi l'alcool $C_4\ H_{10}\ O,\ aq.$ produit le mercaptan $C_4\ H_{10}\ S,\ S\ H_2$; l'acide cyanique $Cy_2\ O,\ H_2\ O$ donne l'acide sulfocyanhydrique $Cy_2\ S,\ S\ H_2$.

Quand on remplace, dans une combinaison organique, l'hydrogène par son équivalent de chlore ou d'oxigène, il en résulte une combinaison correspondante, ou bien le composé primitif se découple en plusieurs combinaisons à radical plus simple. Ainsi, l'aldéhyde traité par le chlore produit de l'acide chlorhydrique et du chloral :

$$(C_4\ H_6\ O,\ aq.) + Cl_{12} = (C_4\ Cl_6\ O,\ aq) + 3\ Cl_2\ H_2,$$

c'est-à-dire, 1 atome de chloral et 3 atomes d'acide chlorhydrique.

En traitant le sucre anhydre $C_{12}\ H_{18}\ O_9$ par le permanganate de potasse, les 18 atomes d'hydrogène sont remplacés par 9 atomes d'oxigène, et il reste 6 atomes d'acide oxalique.

En remplaçant dans l'alcool $C_4\ H_{10}\ O,\ aq.$ les 10 atomes d'hydrogène par 5 atomes d'oxigène, on obtient 2 atomes d'acide oxalique.

Action de l'oxigène sur les composés organiques.

Toutes les combinaisons à radicaux composés non azotés se décomposent par l'influence de l'oxigène, en d'autres corps à radi-

caux plus simples et plus ou moins oxidés, suivant la quantité d'oxigène qu'on fait agir sur elles. L'alcool, par exemple, traité par des matières oxidantes, produit de l'acétal, de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'acide oxalique, de l'acide carbonique et de l'eau. L'acide carbonique et l'eau sont constamment les derniers produits de l'action prolongée d'un excès d'oxigène.

Action des acides.

Les combinaisons organiques non azotées se décomposent par l'acide sulfurique concentré ou anhydre de deux manières différentes : 1° l'acide soustrait à la combinaison de l'eau ou de l'hydrogène et de l'oxigène dans les proportions pour former l'eau, tandis que les autres éléments s'unissent en une ou plusieurs nouvelles combinaisons; c'est ainsi qu'en traitant l'acide oxalique par l'acide sulfurique, on obtient de l'eau, de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique; 2° l'acide cède en même temps de l'oxigène au carbone de la substance organique, d'où résultent également des produits nouveaux et de l'acide sulfureux; ou bien l'acide cède de l'oxigène à l'hydrogène de la substance organique, et il se produit de l'acide hyposulfurique qui reste ordinairement combiné avec la matière organique ainsi modifiée.

En faisant agir, par exemple, de l'acide sulfurique anhydre sur de l'acide benzoïque $C_{14}\ H_{10}\ O_3$, *aq.*, 2 atomes d'acide sulfurique perdent 1 atome d'oxigène, qui forme de l'eau, avec 2 atomes d'hydrogène de l'acide benzoïque, et l'on obtient un acide complexe, contenant de l'acide hyposulfurique et les éléments restants de l'acide benzoïque ($C_{14}\ H_8\ O_3,\ S_2\ O_5 + 2$ *aq.*).

Les hydrates des oxides organiques, qui jouent le rôle de bases, se décomposent par les oxacides en oxide qui se combine avec l'acide, et en eau qui est mise en liberté. Les hydracides exercent une action semblable en réduisant l'oxide; il en résulte par conséquent une combinaison du radical de l'oxide avec le radical de l'hydracide.

L'hydrate d'oxide d'éthyle (alcool), traité par l'acide oxalique, donne de l'oxalate d'oxide d'éthyle et de l'eau qui devient libre; le même corps se décompose avec l'acide chlorhydrique en chlorure d'éthyle et eau.

Quand l'acide nitrique décompose une substance organique en en oxidant une certaine quantité d'hydrogène, celui-ci est souvent remplacé par un équivalent d'acide hyponitrique ($N_2 O_4$) ou de deutoxide d'azote ou même d'azote; il se forme alors un nouveau composé azoté qui contient tout le carbone de la substance organique. La benzine $C_{12} H_{12}$ produit ainsi avec l'acide nitrique deux composés : $C_{12} H_{10} N_2$ et $C_{12} H_{10} N_2 O_4$.

Les acides puissants décomposent les matières azotées avec le concours des éléments de l'eau; on obtient, d'un côté, de l'ammoniaque, qui se combine avec l'acide; de l'autre, l'oxide d'un nouveau radical, qui contient tout le carbone de la substance azotée. C'est de cette manière que se comporte, par exemple, l'acide chlorhydrique en agissant sur l'acide prussique, ou l'acide sulfurique en décomposant l'oxamide et l'urée.

Action de l'hydrate de potasse.

Les substances organiques non azotées, fondues avec de l'hydrate de potasse, se décomposent sans mettre de carbone en liberté, quand l'hydrate de potasse est en quantité suffisante. Les produits qui se forment alors sont les mêmes que ceux qui résultent de l'action des matières oxidantes; dans beaucoup de cas, l'eau est décomposée, son oxigène se porte sur le carbone et l'hydrogène de la substance, tandis que son hydrogène se dégage à l'état de gaz, ou entre dans une nouvelle combinaison. Suivant la température à laquelle on opère, il se forme en dernier lieu de l'acide ulmique, de l'acide acétique ou oxalique, ou bien seulement de l'acide carbonique. C'est ainsi que l'acide tartrique, fondu avec de l'hydrate de potasse, donne de l'acétate et de l'oxalate de potasse (Gay-Lussac).

Les matières azotées sont décomposées, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution aqueuse de potasse caustique, ou qu'on les fait fondre avec de l'hydrate de potasse sec. Les produits sont en général les mêmes que ceux qui naissent de l'action des acides puissants sur les mêmes matières. Cependant l'ammoniaque est mise en liberté, et les acides non azotés du nouveau radical restent en combinaison avec la potasse. Quelques substances très riches en azote en cèdent une partie sous forme d'ammoniaque, et la remplacent par une certaine quantité d'oxigène; il naît de

cet échange de l'acide cyanique qui, en se combinant avec la potasse, empêche toute décomposition ultérieure. Toutefois, on peut encore effectuer une décomposition complète en ammoniaque et acide carbonique, en dissolvant le résidu fondu dans l'eau et faisant bouillir la dissolution.

Principes de la distillation sèche.

Lorsqu'on soumet les corps organiques à la distillation sèche, leurs éléments contractent de nouvelles combinaisons volatiles à radicaux plus simples, en abandonnant dans beaucoup de cas du carbone. Les produits différents, qui se forment suivant la température, peuvent faire distinguer dans la distillation sèche trois périodes différentes. Dans la première, il se forme des acides organiques à radicaux plus simples, de l'acide carbonique, de l'eau et des liquides inflammables solubles dans l'eau. Dans la seconde période, on obtient des corps qui résultent de la décomposition des produits précédents; ainsi l'oxigène des acides, en s'unissant avec une certaine quantité d'hydrogène et de carbone des mêmes acides, fait naître des composés encore plus simples, tels que l'oxide de carbone, l'acide carbonique, l'eau; ordinairement du carbone est mis en liberté, tandis qu'une autre portion reste combinée avec l'hydrogène excédant et produit des hydrogènes carbonés liquides ou solides. Enfin, dans la dernière période, on n'obtient que du charbon et un mélange de gaz composé principalement d'acide carbonique, d'oxide de carbone, de gaz oléfiant et de gaz des marais.

Les substances azotées donnent, dans la première période, de l'ammoniaque et quelquefois de l'acide cyanique; dans la dernière, elles dégagent du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique.

Une substance organique calcinée avec une base puissante irréductible, se décompose généralement en acide carbonique qui reste uni à la base, et un ou plusieurs autres corps nouveaux. Si les derniers produits contiennent encore de l'oxigène, on peut le leur enlever en les chauffant avec la même base; il s'en sépare alors sous forme d'acide carbonique, qui reste en combinaison avec la base, tandis que les autres éléments se transforment en carbures d'hydrogène solides, liquides ou gazeux.

THÉORIE DES ACIDES ORGANIQUES.

Les réactions que présentent les combinaisons à radicaux composés, ont conduit à envisager leur constitution sous un point de vue différent de celui, dont on part généralement en chimie minérale.

On sait, d'après les principes des équivalents, que lorsqu'un corps A se combine en plusieurs proportions avec un autre corps B, dans la seconde combinaison la quantité de B est double de ce qu'elle est dans la première, dans la troisième triple, et ainsi de suite. C'est un fait qu'on a érigé en loi indépendante, mais qui au fond n'est qu'une conséquence immédiate des proportions chimiques. Le plomb, par exemple, s'unit à l'oxigène en formant le protoxide de plomb; si cette combinaison a de l'affinité pour une nouvelle quantité d'oxigène, celle-ci ne sera ni plus grande ni moindre qu'un équivalent, ou bien deux équivalents de protoxide de plomb se combineront avec un équivalent d'oxigène. Il en résulte nécessairement que l'oxigène est combiné d'une autre manière dans le protoxide que dans le peroxide de plomb. Par conséquent l'acide sulfurique ou le bioxide d'hydrogène peuvent tout aussi bien être considéres comme une combinaison d'acide sulfureux et d'oxigène, ou d'eau et d'oxigène, que comme des combinaisons de soufre avec 3 atomes d'oxigène, ou d'hydrogène avec 2 atomes d'oxigène. D'après la première manière de voir, le second atome d'oxigène du bioxide d'hydrogène et le troisième atome d'oxigène de l'acide sulfurique peuvent être remplacés par des équivalents d'autres corps tant simples que composés. Ainsi, en remplaçant le troisième atome d'oxigène de l'acide sulfureux par du soufre, on a la formule de l'acide hyposulfurique; en le remplaçant par du deutoxide d'azote, on a celle de l'acide nitrosulfurique de PELOUZE; en lui substituant enfin un équivalent de chlore, on obtient la combinaison chlorée que REGNAULT a découverte :

SO_2, O	acide sulfurique.
SO_2, S	acide hyposulfureux.
SO_2, Cl_2	acide chlorosulfurique.
$SO_2, (N_2 O_2)$	acide nitrosulfurique.

En remplaçant par du chlore le second atome d'oxigène du bioxide d'hydrogène, on a l'hydrate de chlore.

D'après cette théorie, ces combinaisons de corps simples et de corps composés sont non seulement possibles, mais leur existence est même très probable. Il est aisé de remarquer que la capacité de saturation de l'acide sulfureux n'est aucunement modifiée, lorsque cet acide s'empare encore d'un équivalent d'oxigène, ou de soufre, ou de deutoxide d'azote.

On a essayé de mettre à profit cette théorie, pour expliquer certaines réactions que présentent quelques acides minéraux avec les substances organiques, lorsque celles-ci entrent dans la composition de ces acides, sans en neutraliser les propriétés et en diminuer la capacité de saturation. Ainsi les produits qui résultent de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur la naphtaline ou la benzine, peuvent très bien être assimilés aux composés précédents. Cependant il existe un grand nombre de combinaisons auxquelles cette manière de voir ne peut s'appliquer. L'acide formobenzoïlique, par exemple, qui est une combinaison d'acide formique et d'huile d'amandes amères $C_2 H_2 O_3 + C_{14} H_{12} O_2$, sature la même quantité de base que l'acide formique ; l'huile d'amandes amères, tout en étant partie intégrante de l'acide anhydre, n'en remplace aucun élément, comme l'exige la théorie que nous venons d'énoncer.

H. Davy a établi pour la constitution de l'acide chlorique et de l'acide iodique une théorie qui explique cette anomalie et plusieurs autres encore d'une manière simple et satisfaisante.

En l'étendant à tous les acides hydratés, on peut en déduire les principes suivants :

1° Les acides hydratés sont des combinaisons d'un ou de plusieurs éléments avec de l'hydrogène, dans lesquelles hydrogène peut être remplacé, totalement ou en partie, par des équivalents de métaux.

La capacité de saturation de ces acides dépend par conséquent de la quantité d'hydrogène qui peut être remplacée. En envisageant comme *radical* la réunion des autres éléments, il est évident que la composition de ce radical n'exerce aucune influence sur la capacité de saturation.

2° La capacité de saturation de ces acides augmente ou diminue dans le même rapport que la quantité d'hydrogène, en dehors du radical, augmente ou diminue.

3° Si dans la composition du radical il entre une quantité indéterminée d'éléments quelconques, sans que la quantité d'hydrogène en dehors du radical soit changée, le poids atomique de l'acide augmentera, mais sa capacité de saturation restera la même.

Dans le sens de cette théorie, les sels sont donc ou bien des combinaisons de métaux avec des corps simples, comme les sels haloïdes, ou bien ce sont des combinaisons de métaux avec des corps composés jouant le rôle de corps simples. Ils peuvent être produits par le contact immédiat du métal et du corps simple (chlore et fer), ou bien par la réunion de l'hydracide et de l'oxide métallique (acide chlorhydrique, protoxide de fer), ou bien encore par la combinaison directe d'un oxacide avec un oxide métallique (acide sulfurique anhydre et baryte). Il arrive quelquefois, lorsqu'un hydracide se combine avec un oxide métallique, que l'oxide n'est pas réduit, ou que l'eau formée reste en combinaison. Cette eau est alors contenue dans le sel d'une manière différente que l'eau de cristallisation; celle-ci se dégage quand on chauffe les sels jusqu'à la température de l'eau bouillante, tandis que l'eau qui est formée par la réunion de l'oxigène de la base avec l'hydrogène de l'acide, persiste dans la combinaison.

On peut cependant chasser cette eau et réduire par cela même l'oxide et l'hydracide, en mettant ces sels en présence d'autres sels qui possèdent la propriété de former avec eux des sels doubles. Ainsi, par exemple, le chlorhydrate de magnésie $Cl_2\ H_2, O\ Mg$ produit avec le sel ammoniac un chlorure double $Cl_2\ Mg + Cl_2\ N_2\ H_8$; le sulfate de magnésie $SO_4\ H_2, O\ Mg$ donne avec le même sel le composé $S\ O_4\ Mg + Cl_2\ N_2\ H_8$.

Suivant cette théorie, la faculté d'une base de neutraliser un acide ne dépend donc pas seulement du rang qu'elle occupe dans la série électrique, mais en outre de la facilité plus ou moins grande avec laquelle elle peut être réduite; ainsi, de deux oxides qui ont l'un et l'autre les mêmes propriétés basiques, celui qui se réduit le plus aisément possède aussi au plus haut degré le pouvoir de neutraliser un acide. De toutes les bases, l'oxide

d'argent est celle qui présente cette propriété de la manière la plus complète.

Cette théorie fait disparaître la barrière qu'on avait élevée entre les sels haloïdes et les oxisels, sans pour cela être en contradiction avec l'expérience. Il est d'une haute importance de se familiariser avec la forme sous laquelle elle permet d'envisager les acides organiques et leurs combinaisons, car souvent elle peut nous rendre compte de certains phénomènes que la théorie ordinaire laisse dans l'obscurité.

Dans le cours de cet ouvrage, nous désignerons par *hydrate d'un acide,* une combinaison de 1, 2, 3 *équivalents d'hydrogène,* avec d'autres éléments dont l'assemblage forme le *radical* de l'acide. D'après cela, l'hydrate de l'acide acétique aurait pour formule : $C_4 H_6 O_4, H_2$. Néanmoins, dans l'histoire des combinaisons, nous nous servirons des formules habituellement en usage.

DIVISION DES ACIDES ORGANIQUES.

On divise les acides organiques en acides *unibasiques, bibasiques* et *tribasiques.*

Les acides unibasiques forment des sels neutres en se combinant avec un équivalent de base. Cet équivalent de base, en entrant dans la combinaison, chasse un équivalent d'eau de l'acide hydraté.

Les sels des acides unibasiques se combinent avec d'autres sels de la même espèce, pour former des *sels doubles;* ils s'unissent aussi avec l'hydrate de l'acide en donnant naissance à des *sels acides.* Ces derniers se décomposent quand on les neutralise par d'autres bases solubles, en deux ou plusieurs sels neutres, qui peuvent être séparés l'un de l'autre par la cristallisation, s'ils possèdent une solubilité différente, ou s'ils ne sont pas isomorphes.

Les *sels basiques* des mêmes acides contiennent deux ou plusieurs équivalents de base ; ces équivalents de base déplacent, en se combinant avec un atome d'acide hydraté, la même quantité d'eau qu'en déplacerait un seul équivalent de base.

Dans les sels neutres des acides *bibasiques*, chaque atome

d'acide est toujours combiné avec deux équivalents de base, qui se substituent à deux équivalents d'eau de l'acide hydraté. Ces deux équivalents de base peuvent être deux équivalents du même oxide métallique, ou deux oxides différents, ou bien encore un oxide métallique et une base volatile (eau ou oxide d'ammonium). Les sels acides de cette classe ne renferment qu'un atome d'acide, de sorte qu'ils ne se dédoublent pas, lorsqu'on les neutralise par d'autres bases solubles.

Les *acides tribasiques* neutralisent trois équivalents de base, et chaque équivalent de base, qui se combine à l'acide, en déplace un équivalent d'eau.

En désignant par R l'acide anhydre et par MO l'oxide métallique, les formules générales des sels organiques s'expriment de la manière suivante :

a) Sels des acides unibasiques.

$R + H_2O$	hydrate de l'acide.
$R + MO$	sel neutre.
$(R + MO) + MO$	sel basique.
$2\,(R + MO) + MO$	*id.*
$(R + MO) + 2\,MO$	*id.*
$\left.\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} m\,O \\ M\,O \end{matrix}\right.$	sel double à deux bases.
$\left.\begin{matrix} 3\,R \\ 3\,R \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} M\,O_3 \\ 3\,m\,O \end{matrix}\right.$	sel double à deux bases.
$\left.\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} H_2O \\ M\,O \end{matrix}\right.$	sel acide.
$\left.\begin{matrix} 2\,R \\ R \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} 2\,H_2O \\ M\,O \end{matrix}\right.$	*id.*

b) Sels des acides bibasiques.

$R + 2\,H_2O$	hydrate de l'acide.
$R + \left\{\begin{matrix} H_2O \\ M\,O \end{matrix}\right.$	sel à une base fixe dit sel acide.
$R + 2\,M\,O$	sel neutre.
$R + \left\{\begin{matrix} M\,O \\ m\,O \end{matrix}\right.$	sel neutre à deux bases différentes.

c) Sels des acides tribasiques.

Formule	Désignation
$R + 3\,H_2O$	hydrate de l'acide.
$R + \left\{ \begin{array}{l} 2\,H_2O \\ MO \end{array} \right.$	sel à un atome de base fixe (sel unibasique).
$R + \left\{ \begin{array}{l} H_2O \\ 2\,MO \end{array} \right.$	sel à deux atomes de base fixe (sel bibasique).
$R + 3\,MO$	sel à trois atomes de base (sel fixe tribasique).
$R + \left\{ \begin{array}{l} H_2O \\ MO \\ mO \end{array} \right.$	sel bibasique à bases différentes.
$\left. \begin{array}{l} R \\ R \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} 3\,MO \\ MO_3 \end{array} \right.$	sel double.

Les acides unibasiques, soumis à la distillation sèche, ne produisent que rarement des acides pyrogénés ; quand il s'en forme, ces derniers possèdent toujours les caractères des acides unibasiques.

Dans les mêmes circonstances, les acides bibasiques donnent souvent naissance à deux nouveaux acides unibasiques. L'acide gallique, par exemple, est dans ce cas.

Les acides tribasiques donnent, par la distillation sèche, trois atomes d'un acide unibasique, comme le fait, par exemple, l'acide cyanurique ; ils peuvent également fournir deux acides unibasiques, ou un acide bibasique et un acide unibasique, comme cela s'observe pour l'acide méconique.

Classification.

Dans la suite nous développerons l'histoire des combinaisons organiques, dans l'ordre qui se présente naturellement, en supposant qu'elles dérivent d'un *radical* réel ou hypothétique ; à côté de chaque substance, se placent celles qui proviennent de sa décomposition partielle, de sorte qu'on réunit ainsi des groupes bien distincts, dont certains individus peuvent souvent, il est vrai, être déduits d'autres radicaux, et appartenir par conséquent à deux ou plusieurs séries différentes. Cette classification n'est pas bien rigoureuse, mais elle se prête mieux que toute autre à

faire saisir les modifications et les métamorphoses nombreuses auxquelles les corps organiques sont sujets.

Les radicaux connus qui engendrent des acides sont certains *oxides de carbone,* le *cyanogène,* le *mellon,* le *benzoïle,* le *cinnamyle,* le *salicyle,* l'*acétyle* et le *formyle.* Ceux qui donnent naissance à des bases sont : l'*amide,* l'*éthyle,* le *méthyle,* le *cétyle,* le *glycéryle* et l'*amyle.*

On divise les radicaux en radicaux primitifs et radicaux dérivés, qui résultent de la décomposition des premiers. Le mellon, par exemple, dérive du sulfocyanogène, l'acétyle et le formyle, de l'éthyle et du méthyle. Les radicaux dérivés peuvent également se former par l'accouplement de 2 ou de 3 molécules d'un radical primitif; c'est de cette manière que la molécule de cyanogène, en se doublant ou se triplant, produit le radical de l'acide fulminique ou de l'acide cyanurique. Selon toute probabilité, le benzoïle et le cinnamyle sont des radicaux dérivés.

RADICAL AMIDE.

Formule : $N_2\, H_4$; symbole $=$ A*d*.

L'amide, radical de l'ammoniaque, n'a pas été isolé jusqu'à présent. Gay-Lussac et Thénard ont découvert les premiers la combinaison de ce radical avec le potassium et le sodium. Nous devons aux recherches de Dumas sur l'oxamide le développement du point de vue, qui paraît être le plus en rapport avec la véritable nature de ce corps et le rôle qu'il joue dans les combinaisons ammoniacales.

L'amide, en se combinant avec un équivalent d'hydrogène, donne naissance à une hydrobase, l'ammoniaque, $Ad\, H_2$; nous l'appellerons *hydrure d'amide* ou simplement *hydramide.* De même que dans les hydracides on retrouve les propriétés des oxides des métalloïdes, cette hydrobase présente également les caractères des oxides métalliques.

La constitution des combinaisons de l'hydramide avec les acides est analogue à celle des sels métalliques. L'acide et la base

de tous les sels d'hydramide, où l'acide peut être remplacé par un autre acide, et l'hydramide par une autre base, renferment un élément commun, savoir l'hydrogène. Les combinaisons de l'hydramide avec des acides qui ne contiennent pas d'hydrogène, ne possèdent pas les propriétés des sels.

En désignant par $X + H_2$ un acide quelconque, la formule générale des sels d'hydramide est la suivante :

$$\begin{array}{lcl} X + H_2 & = & \text{acide.} \\ Ad + H_2 & & \text{base.} \\ \hline XAd,\ H_4 & & \text{sel d'hydramide.} \end{array}$$

Puisque l'amide contient 4 atomes d'hydrogène, chaque sel d'hydramide devra renfermer 8 atomes d'hydrogène ; un sel qui en contient moins, sort de cette classe de combinaisons.

Lorsqu'on chauffe un sel d'hydramide avec un oxide métallique, il y a décomposition ; l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxigène de l'oxide pour former de l'eau qui est mise en liberté avec l'hydramide :

$$\begin{array}{l} X + |\ H_2 + |\ Ad\ H_2 \quad \text{sel d'hydramide.} \\ \hline M + |\ O \qquad | \end{array}$$

sel métallique. eau. hydramide.

L'amide en se combinant avec 2 équivalents d'hydrogène donne naissance à un corps, que l'on a appelé *ammonium*, et auquel on attribue toutes les propriétés d'un métal. L'existence de ce corps semble prouver que la formation des sels d'hydramide dépend de la présence d'une combinaison plus hydrogénée ; de sorte que si l'on considère les sels, en général, comme des combinaisons de métaux avec d'autres corps simples ou composés, on devra représenter les sels d'hydramide par la formule

$$X,\ Ad\ H_4\ ;$$

par conséquent, comme des combinaisons d'ammonium avec un autre corps simple, ou avec un corps composé qui joue le rôle d'un corps simple.

Sous cette forme, les combinaisons d'hydramide sont parfaitement semblables aux sels que forment les oxides métalliques. Dans les oxisels d'hydramide, la quantité d'oxigène est identiquement la même que celle que renferme le sel correspondant dont la base est un oxide métallique :

Sulfate de potasse	sulfate d'hydramide
SO_4, K	$SO_4, Ad\,H_4$ (ammonium).

D'après cette théorie, lorsqu'un sel d'ammonium est décomposé par un oxide métallique, l'ammonium est remplacé par un équivalent d'un autre métal; par la décomposition réciproque de l'oxide métallique et de l'ammonium, il y a formation d'eau, d'hydramide et de métal :

$$\left.\begin{array}{l|l|l} X + & Ad\ H_2 + & H_2 \\ \hline M & & O \end{array}\right\}\begin{array}{l}\text{sel d'ammonium.}\\ \text{oxide métallique.}\end{array}$$

sel métallique. ammoniaque. eau.

Les combinaisons que forme l'amide en s'unissant aux métaux ou à d'autres radicaux composés, peuvent être envisagées comme de l'hydramide dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de métal ou d'un autre radical composé.

Dans ce qui suit, nous entendrons par *sels d'ammoniaque,* les composés analogues aux sels haloïdes et aux oxisels, dans lesquels un équivalent de métal est remplacé par un équivalent d'ammonium $Ad\,H_4$.

En considérant les oxisels métalliques comme des combinaisons d'oxides et d'acides anhydres, les sels d'ammoniaque correspondants prennent une autre forme d'après la théorie de BERZÉLIUS. Cependant pour les combinaisons d'ammoniaque avec les hydracides, les formules restent les mêmes. Ainsi, lorsque l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque se combinent, l'hydrogène de l'acide s'unit à l'ammoniaque et il en résulte du chlorure d'ammonium. Il n'y a qu'une différence pour la constitution des oxisels d'ammoniaque ; car BERZÉLIUS admet que toutes les fois que l'hydrate d'un oxacide se combine avec l'ammoniaque, l'eau de l'hydrate de l'acide se porte sur l'ammoniaque, et l'oxide d'ammonium pro-

duit, s'unit à l'acide anhydre. L'acide sulfurique hydraté forme donc avec l'ammoniaque du sulfate d'oxide d'ammonium :

$$S\,O_3,\ Ad\,H_4\,O.$$

tandis que, suivant la théorie précédente, ce sel s'exprime par :

$$S\,O_4,\ Ad\,H_4.$$

Il est facile de voir, d'après cela, que les hydracides seuls peuvent se combiner directement avec l'ammoniaque, pour former des combinaisons salines, tandis que les oxacides exigent toujours le concours d'un équivalent d'eau.

Pour le moment il est impossible de prouver sous quelle forme cette eau est contenue dans la combinaison, si, par exemple, la composition du sulfate d'ammoniaque doit être exprimée par :

$S\,O_4,\ Ad\,H_4$, ou bien par : $S\,O_3,\ Ad\,H_4\,O$.

Au fond, il est indifférent de choisir l'une ou l'autre de ces formules ; cependant nous adopterons dans la suite celle d'AMPÈRE et de BERZÉLIUS, non parce qu'elle s'approche davantage de la vérité, mais parce qu'elle est la plus connue et la plus répandue.

Nous ne sommes plus éloignés de l'époque, où les chimistes se décideront à ranger dans une seule et même classe les hydracides et les oxacides, à cause de l'analogie de leurs réactions avec les oxides métalliques. En attendant, nous nous servirons des formules usitées comme étant celles qui lèvent le mieux toutes les difficultés.

Ainsi l'oxide d'ammonium sera envisagé dans la suite comme une combinaison hypothétique d'un équivalent d'ammoniaque avec un équivalent d'eau, combinaison qui peut former des sels en s'unissant aux oxacides anhydres. L'oxide d'ammonium n'a jamais été isolé; quand on le sépare de l'acide avec lequel il est combiné, au moyen d'une base plus puissante, il se décompose en ammoniaque et eau.

Hydrure d'amide.

Synonymes : ammoniaque, hydramide.
Formule : $Ad\,H_2 = N_2\,H_6$.

Ce corps est composé de :

1 équivalent d'azote	=	177,040	82,544
3 équivalents d'hydrogène	=	37,438	17,456
1 équivalent d'ammoniaque	=	214,478	100,000

L'ammoniaque se forme dans un grand nombre de décompositions, dans lesquelles l'azote et l'hydrogène se rencontrent à l'état naissant.

D'après KUHLMANN, toutes les combinaisons gazeuzes d'azote mélangées d'hydrogène, produisent de l'ammoniaque, quand on les fait passer sur de l'éponge de platine chauffée au rouge. De même, il se forme du nitrate d'ammoniaque, lorsqu'on brûle un mélange d'azote et d'oxigène avec un excès d'hydrogène, ou qu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers des solutions contenant de l'acide nitrique libre, ou enfin qu'on dissout du fer, du zinc, de l'étain, etc., dans l'acide nitrique. Un grand nombre de combinaisons de cyanogène produisent de l'ammoniaque en se décomposant; ce corps se forme en outre en grande quantité par la putréfaction et la distillation sèche des matières organiques azotées. Ces dernières perdent tout l'azote à l'état d'ammoniaque, quand on les fond avec de l'hydrate de potasse ou de soude; quelques-unes d'entre elles cependant ne l'abandonnent que lorsqu'on fait bouillir la masse avec de l'eau; ce cas se présente surtout, si par l'action de la potasse il se produit un cyanate alcalin. D'après FARADAY, il se développe même de l'ammoniaque quand on calcine des matières non azotées avec de l'hydrate de potasse, et qu'il se dégage de l'hydrogène par la réaction. BISCHOFF pense que cela provient de ce qu'il est impossible de mettre l'hydrogène naissant tout à fait à l'abri de l'azote.

Plusieurs plantes, surtout les fleurs, exhalent de l'ammoniaque dans le cours de la végétation.

On obtient l'ammoniaque en chauffant légèrement un mélange intime d'hydrate de chaux et de sel ammoniac ou de sulfate d'ammoniaque. On sèche le gaz qui se dégage, en le faisant passer à travers un tube contenant de la chaux vive ou de l'hydrate de potasse.

L'ammoniaque est un gaz incolore, sa pesanteur spécifique est de 0,5912. D'après GUYTON-MORVEAU, elle est liquide à —52° à la pression ordinaire, et, d'après FARADAY, à 0° sous une pression de 3 ½ atmosphères. BUSSY a indiqué un procédé pour l'obtenir dans cet état; il consiste à recueillir le gaz ammoniac dans un flacon renversé sur du mercure et entouré de coton que l'on mouille avec de l'acide sulfureux liquide. FARADAY propose une autre méthode où l'on n'a pas besoin de produire un si grand froid: à cet effet, on sature du chlorure d'argent par du gaz ammoniac, et on l'introduit dans une des branches d'un tube courbé en siphon que l'on ferme ensuite à la lampe. En chauffant légèrement le chlorure d'argent, tandis que l'on maintient l'autre branche à la température ordinaire, le gaz qui se dégage comprime de plus en plus le gaz devenu libre, jusqu'à ce qu'enfin il se condense, dans la branche froide, en un liquide transparent. Ce liquide exerce une pression de 6,5 atmosphères, quand on l'expose à une température de 10°.

Ce gaz possède une odeur particulière, piquante et très irritante; il provoque la mort quand on le respire, en amollissant et détruisant la muqueuse des poumons; il rougit le curcuma et verdit le sirop de violettes; ces colorations disparaissent par la chaleur. Il n'entretient pas la combustion et n'est pas très inflammable. Une flamme d'alcool ou de bougie, dans laquelle on dirige un filet de gaz ammoniac, s'agrandit et prend par la combustion de l'ammoniaque une teinte jaune pâle.

Une suite de décharges électriques le décomposent en hydrogène et azote; le volume total de ces gaz est double de celui de l'ammoniaque, et il contient pour 1 volume d'azote 3 volumes d'hydrogène. L'ammoniaque se compose par conséquent, comme l'indique la densité de son gaz, de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote condensés en 2 volumes. En faisant passer l'ammoniaque à travers un tube chauffé au rouge, et rempli de morceaux de porcelaine ou de fils métalliques, on observe la même décomposition que par l'électricité. Le fer est le métal qui opère la décomposition la plus complète et à la température la plus basse; après lui vient se ranger le cuivre, puis l'or, l'argent, et enfin le platine (BERTHOLLET, THÉNARD). Les propriétés physiques du fer et du

cuivre qui ont servi dans cette opération, sont modifiées d'une manière très singulière. Le fer prend d'abord une cassure blanche comme l'acier; plus tard il devient dur, et son grain ressemble au graphite. Le cuivre acquiert un certain reflet irisé. Les deux métaux deviennent très cassants et augmentent de poids, tandis que leur pesanteur spécifique diminue. Lorsqu'on dissout le fer à cet état, dans les acides, on trouve dans la solution de l'ammoniaque (DESPRETZ); même quand on le calcine dans l'hydrogène pur, il doit fournir ce gaz. Toutefois, les recherches qui ont été faites à ce sujet ne méritent pas grande confiance, et il n'est guère probable que l'augmentation de poids qu'éprouve le fer, calciné dans l'ammoniaque, provienne de la formation d'un azoture; car, dans ces expériences, DESPRETZ avait d'abord dirigé le gaz ammoniac avant de le faire arriver sur le métal, à travers un tube très long, rempli de fragments de chlorure de calcium, qui ont dû nécessairement l'absorber; ensuite il est prouvé que, dans les circonstances les plus favorables, lorsqu'on veut préparer une combinaison d'azote avec le fer ou le cuivre, en réduisant, par exemple, du perchlorure de fer ou du deutochlorure de cuivre par du gaz ammoniac, on n'obtient que de l'azote libre et du fer ou du cuivre malléable; enfin, quand on réduit de l'oxide de cuivre par du gaz ammoniac, la quantité de métal obtenue correspond exactement à celle que fournit la réduction par le gaz hydrogène. Il est donc très probable que les métaux, soumis à l'influence du gaz ammoniac, doivent cette augmentation de poids à une certaine quantité de carbure, formé aux dépens de l'acide carbonique, provenant de la chaux qui a été employée à la préparation de l'ammoniaque.

En présence du deutoxide d'azote, l'ammoniaque se décompose, d'après GAY-LUSSAC, en protoxide d'azote et eau; l'acide hyponitrique anhydre la décompose, d'après DULONG, en eau, deutoxide d'azote et azote.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac sur des charbons ardents, il y a production d'acide cyanhydrique (SCHEELE); le phosphore le décompose à la chaleur rouge; il se produit dans ce cas de l'azote et de l'hydrogène phosphoré : le soufre donne de l'hydrogène sulfuré.

L'ammoniaque gazeuse brûle dans le chlore, avec une flamme

blanche rougeâtre; les produits de cette combustion sont du sel ammoniac et de l'azote. La décomposition s'opère entre 3 équivalents de chlore et 1 équivalent d'ammoniaque; il se forme 1 équivalent d'azote et 3 équivalents d'acide chlorhydrique qui se combinent avec 3 équivalents d'ammoniaque. En effet :

$$3\ Cl_2 + 4\ N_2\ H_6 = N_2 + 3\ (Cl_2\ H_2,\ N_2\ H_6).$$

L'iode sec absorbe une quantité assez considérable d'ammoniaque, et se convertit en une masse visqueuse, douée d'éclat métallique; par la chaleur, celle-ci abandonne de l'iode et de l'ammoniaque : l'eau la transforme en iodure d'azote et iodure d'ammonium.

COMBINAISONS DE L'AMMONIAQUE.

Le gaz ammoniac est absorbé par l'eau avec une grande avidité ; il se combine avec les acides et avec plusieurs oxides et chlorures. On s'en sert encore avec beaucoup d'avantage pour réduire des oxides et des chlorures.

Ammoniaque liquide.

L'eau absorbe l'ammoniaqne si rapidement, que, lorsqu'on renverse sur l'eau un tube rempli de ce gaz, l'eau s'y précipite avec la même vitesse que dans le vide. L'eau en absorbe 670 fois son volume à la température ordinaire, correspondant presque à la moitié de son poids.

On prépare l'ammoniaque liquide en dirigeant le gaz dans un appareil de Woulf.

La cornue contenant le mélange d'hydrate de chaux et de sel ammoniac ou de sulfate d'ammoniaque est en fonte ou en grès, et se chauffe à feu nu; on peut aussi se servir d'une cornue de verre et la placer dans un bain de sable. Au moyen d'un tuyau de plomb ou d'un tube de verre, on adapte la cornue au premier flacon de Woulf, renfermant une certaine quantité de lait de chaux, et surmonté d'un tube de sûreté. Le lait de chaux sert à retenir l'acide carbonique provenant de la chaux, employé à la décomposition. Les deux ou trois autres flacons doivent être remplis à moitié d'eau distillée, et entourés d'eau froide. Ordinairement on prend

un poids d'eau distillée égal à celui du sel ammoniac ou du sulfate d'ammoniaque employés.

Les proportions les plus convenables pour préparer l'ammoniaque, consistent en un mélange intime de 4 parties de sel ammoniac ou de sulfate d'ammoniaque, et de 5 parties de chaux vive, préalablement éteinte et réduite en poudre humide après l'avoir arrosée avec le tiers de son poids d'eau. Lorsque les matières sont bien mélangées, on y ajoute, peu à peu, une quantité d'eau suffisante pour que toute la masse en soit imprégnée, et on la réduit en morceaux de la grosseur d'une noix, en agitant continuellement. Le gaz se dégage en abondance même à une douce chaleur; l'eau qu'il entraîne s'arrête dans le premier flacon, qui ne retient qu'une très petite quantité de gaz, parce que sa température s'élève progressivement. Les parties du mélange qui pourraient être projetées et transportées par le gaz y sont également retenues.

On découvre facilement les endroits par où il y a des fuites de gaz en approchant une baguette de verre, humectée d'acide chlorhydrique : celle-ci occasionne à l'instant même des vapeurs blanches, épaisses, aux parties où le gaz s'échappe. Le meilleur lut à employer pour que l'appareil ferme hermétiquement, est une pâte formée de son d'amandes et de farine.

Quand on a ajouté une quantité convenable d'eau au mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'hydrate de chaux, on obtient un résidu que l'on peut facilement retirer de la cornue en la secouant. Si la quantité d'eau est trop petite, le mélange s'agglutine dans la cornue, parce qu'il faut alors employer beaucoup de chaleur pour que l'opération soit complète; un excès d'eau est également désavantageux, car, dans ce cas, le mélange se boursouffle et menace de déborder.

L'opération est terminée quand le dégagement de gaz a cessé.

L'eau, en absorbant de l'ammoniaque jusqu'à saturation, augmente des deux tiers de son volume. Cette dissolution est incolore et présente la même odeur que le gaz; la pesanteur spécifique d'une dissolution saturée à 10° est de 0,850 (Dalton); elle se congèle à 38° ou 41°, en formant une masse composée d'aiguilles flexibles et brillantes; à — 49°, la dissolution devient gélatineuse et presque inodore (Fourcroy et Vauquelin).

L'eau à 55° n'absorbe point de gaz ; quand on porte l'ammoniaque liquide à cette température, toute l'ammoniaque s'échappe à l'état de gaz, et l'eau qui reste est sans odeur.

L'ammoniaque dont on se sert ordinairement renferme 20 pour cent d'ammoniaque, et possède une pesanteur spécifique de 0,92.

L'ammoniaque liquide est décomposée par un courant de chlore d'une manière analogue à l'ammoniaque gazeuse. Quand la dissolution est concentrée, chaque bulle de chlore produit une petite explosion et s'enflamme. L'iode et l'ammoniaque se décomposent en présence l'un de l'autre et donnent naissance à de l'iodure d'azote et à de l'iodure d'ammonium.

Cette décomposition a lieu dans les proportions suivantes : 4 équivalents d'iode et 4 équivalents d'ammoniaque produisent 3 équivalents d'iodure d'ammonium et 1 équivalent d'iodure d'azote.

Ammoniaque et oxides métalliques.

L'ammoniaque liquide possède la propriété de dissoudre un grand nombre d'oxides hydratés, et de former avec eux des combinaisons, qui ne sont, en général, connues qu'à l'état liquide.

L'oxide de zinc, de cuivre, de nickel, etc., etc., appartiennent à cette classe d'oxides. Il est très probable que l'ammoniaque forme, avec ces oxides, des combinaisons analogues aux hydrates, combinaisons que l'on retrouve à l'état solide dans quelques combinaisons doubles.

Les combinaisons que forme l'ammoniaque avec plusieurs oxides très réductibles, paraissent être d'une espèce toute particulière ; elles se distinguent principalement par la grande facilité avec laquelle elles se décomposent par le choc, le frottement ou la chaleur ; souvent cette décomposition est accompagnée d'une violente explosion.

Dans cette catégorie se rangent les combinaisons de l'ammoniaque avec les oxides de cuivre, d'urane, de mercure, d'argent, de platine, d'or et d'osmium, qui s'obtiennent toutes en proportions déterminées.

Ammoniaque et oxide de cuivre.

D'après KANE, l'oxide de cuivre forme, avec l'ammoniaque, une combinaison qui renferme 3 atomes d'oxide contre 2 équivalents d'ammoniaque et 6 atomes d'eau. C'est une poudre bleue qui se décompose par la chaleur en protoxide de cuivre, eau et ammoniaque. Le chimiste que nous venons de nommer l'obtint au moyen du chlorure double de cuivre et d'ammonium; mais il ne donne pas les détails de sa méthode (*V. Annales de Pharmacie*, 26e vol., pag. 139).

Ammoniaque et oxide d'urane.

Cette combinaison se précipite sous forme d'une poudre jaune, quand on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'oxide d'urane; elle se décompose à la chaleur rouge, en produisant de l'ammoniaque, de l'eau, de l'azote et un résidu de protoxide d'urane.

L'ammoniaque forme des sels doubles avec les sels d'urane.

Ammoniaque et oxide de mercure.

Cette combinaison a été découverte par GUIBOURT et PROUST. La meilleure manière de se la procurer, d'après KANE, consiste à faire bouillir dans l'ammoniaque caustique le précipité récemment obtenu par de la potasse dans le sublimé corrosif. Dès que le précipité ne change plus de couleur, on arrête l'ébullition; il est alors blanc, légèrement jaunâtre. Par la chaleur, il perd de l'eau, de l'azote et de l'ammoniaque; le résidu est rouge foncé, et reprend peu à peu, par le refroidissement, sa couleur blanchâtre.

Projeté sur des charbons ardents, il détonne faiblement. Il est composé de 3 atomes d'oxide de mercure, 1 équivalent d'ammoniaque et 2 atomes d'eau (KANE).

D'après GUIBOURT, il renferme, pour la même quantité d'oxide de mercure, deux fois autant d'ammoniaque et point d'eau.

Ammoniaque et oxide d'argent.

L'oxide d'argent forme, avec l'ammoniaque, l'argent fulminant découvert par BERTHOLLET.

On l'obtient en faisant digérer de l'oxide d'argent récemment préparé dans de l'ammoniaque, ou bien en ajoutant un excès d'am-

moniaque à une dissolution de nitrate d'argent, et en précipitant le mélange par la potasse caustique en excès.

Tous les sels d'argent qui renferment des sels d'ammoniaque, produisent avec la potasse des précipités mélangés d'argent fulminant.

Cette combinaison est une poudre d'un brun foncé presque noir; elle est soluble dans l'ammoniaque et cristallise de cette dissolution par une évaporation lente; les cristaux qui se déposent sont incolores.

Cet argent fulminant détonne avec une grande violence par le choc, le frottement ou la pression.

Sa composition est encore inconnue. Un grand nombre d'expériences ont conduit SÉRULLAS à croire que l'argent fulminant est une combinaison d'azote et d'argent; néanmoins, ses essais ne sont pas décisifs.

D'après d'autres chimistes, ce composé serait une combinaison d'ammoniaque et d'oxide d'argent, dans laquelle ces deux éléments se seraient réunis sans subir de décomposition préalable, ce qui n'est pas très probable. On pourrait enfin supposer que c'est l'amide de l'argent; cependant cette opinion ne repose sur aucune preuve positive.

Ammoniaque et oxide de platine.

Cette combinaison a beaucoup d'analogie avec l'or fulminant. On l'obtient à l'état de pureté, d'après H. DAVY, en précipitant le sulfate de platine par l'ammoniaque, et en faisant bouillir le précipité dans une dissolution de soude caustique. Outre le platine fulminant, l'ammoniaque précipite un sel double basique qui est décomposé par la soude. Le platine fulminant sec est une poudre d'un brun foncé, soluble dans l'acide sulfurique et insoluble dans les acides chlorhydrique et nitrique étendus.

Le gaz acide chlorhydrique le convertit lentement en chlorure double de platine et d'ammonium.

Ammoniaque et oxide d'or (Au_2 O_3).

L'oxide d'or se combine avec 2 équivalents d'ammoniaque ($2\ N_2\ H_6$), et donne naissance à un composé anhydre qui détonne avec une grande violence par le frottement ou par la chaleur;

il est connu depuis longtemps sous le nom d'*or fulminant*. On l'obtient en précipitant le chloride d'or par l'ammoniaque caustique; le précipité jaune qui tombe au fond du vase contient du chlore, qu'on peut enlever complétement par des lavages réitérés, ou en le faisant bouillir dans une solution de potasse caustique.

DUMAS a obtenu ce corps directement, en arrosant l'oxide d'or avec de l'ammoniaque; dans cet état, il forme une poudre brune rougeâtre ou olivâtre, qui détonne par le frottement ou quand on l'expose à une température supérieure à 100°.

En chauffant l'or fulminant dans un tube de verre avec une poudre quelconque qui n'exerce aucune action décomposante sur lui, telle que le sulfate de potasse ou de baryte, il se décompose en produisant de l'eau, de l'azote et de l'ammoniaque libre.

D'après les recherches de DUMAS, sa composition doit être exprimée par la formule

$$Au_2\ N_4\ H_{12}\ O_3.$$

Il renferme en 100 parties 26,1 or, 9,0 azote, 14,9 eau.

Les acides faibles et les alcalis n'exercent pas d'action sensible sur l'or fulminant.

Le précipité qui contient du chlore, et dont nous avons parlé plus haut, se dissout dans l'acide chlorhydrique; mélangé avec des fleurs de soufre et chauffé lentement à 150°, il se décompose sans explosion en se boursoufflant, avec dégagement de gaz, et laisse de l'or métallique.

DUMAS considère l'or fulminant comme une combinaison d'azoture d'or ($Au_2\ N_2$), d'ammoniaque ($N_2\ H_6$) et d'eau ($H_6\ O_3$).

Ammoniaque et sesquioxide d'osmium.

Osmium fulminant.

En projetant de l'oxide d'osmium ($Os\ O_2$) dans de l'ammoniaque, le mélange s'échauffe et il se forme de l'osmiate d'ammoniaque, qui paraît sous forme de gouttelettes oléagineuses qui se solidifient au bout de peu de temps et qui gagnent le fond du vase.

Quand il y a un grand excès d'ammoniaque et que l'on chauffe, l'oxide d'osmium se décompose ainsi que l'ammoniaque; il se dégage de l'azote, la liqueur devient brun foncé, et elle fournit une

combinaison de sesquioxide d'osmium et d'ammoniaque par l'évaporation.

L'osmium fulminant est une poudre d'un brun foncé, insoluble dans l'eau; il se décompose par la chaleur avec une faible effervescence, et se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique. Ces dissolutions évaporées à siccité laissent des résidus brun-noir, qui se boursoufflent quand on les chauffe à l'état sec, en abandonnant un sel ammoniacal, de l'azote, de l'eau, et laissant pour résidu de l'osmium métallique.

L'étude de l'osmium fulminant mérite d'être approfondie, car il paraît se dissoudre dans les acides sans décomposition; les carbonates alcalins le dissolvent sans dégager d'ammoniaque, et la dissolution n'est précipitée ni par le zinc ni par le fer (BERZÉLIUS).

Ammoniaque et chlorures.

L'ammoniaque anhydre se combine avec un grand nombre de chlorures et paraît jouer le rôle de l'eau dans plusieurs de ces combinaisons, de sorte que l'oxide d'hydrogène y est remplacé par son amide.

L'eau décompose plusieurs chlorures en oxide et acide chlorhydrique; la même décomposition a lieu quand certains chlorures rencontrent l'ammoniaque; il se forme d'un côté de l'acide chlorhydrique qui se combine avec l'excès d'ammoniaque, et de l'autre une amide.

L'ammoniaque décompose plusieurs chlorures des métalloïdes à la température ordinaire ou à une température plus élevée; il y a formation d'acide hydrochlorique et d'un azoture. Les chlorures qui appartiennent à cette catégorie sont les chlorures de soufre et de phosphore.

Dans d'autres chlorures métalliques, le métal n'est pas susceptible de former une combinaison avec l'azote; dans ce cas, il est simplement réduit à l'état métallique, lorsque l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur le chlorure exposé à une température élevée.

Ammoniaque et chlorure de soufre ($S\,Cl_2$).

Le chlorure de soufre saturé de chlore forme deux combinaisons avec l'ammoniaque gazeuse : l'une prend naissance dans la

réaction du gaz ammoniac sur un excès de chlorure de soufre; l'autre dans celle d'un excès d'ammoniaque sur le même corps. La première de ces combinaisons, que nous désignerons par *chlorure de soufre ammoniacal,* renferme, d'après l'analyse de SOUBEIRAN, 1 atome de chlorure de soufre et 1 équivalent d'ammoniaque; la seconde renferme deux fois autant d'ammoniaque $S\,Cl_2 + 2\,N_2H_6$; nous la désignerons par *chlorure de soufre biammoniacal.*

Tout ce que nous allons dire à l'égard de ces deux corps, est tiré du travail remarquable de SOUBEIRAN.

L'ammoniaque *liquide* produit, par son mélange avec le chlorure de soufre, un fort dégagement de chaleur, accompagné d'une décomposition. Il se forme une masse molle d'un rouge-brun foncé, sans qu'il se dégage de gaz; la liqueur se colore quelquefois en violet, mais redevient incolore bientôt après. Elle contient de l'hyposulfite et du sulfate d'ammoniaque. La couleur du corps brun solide change par la chaleur, soit qu'on le chauffe seul ou dans l'eau; il devient jaune, dur et friable. La même chose a lieu quand on l'abandonne sous l'eau à lui-même; dans ce cas, l'eau se charge de chlorhydrate et d'hyposulfite d'ammoniaque, et d'ammoniaque libre.

Sa composition est représentée par la formule $Cl_2\,S_4\,N_6\,H_{12}$. On peut l'envisager comme étant formée de 1 atome de chlorure de soufre $S\,Cl_2$, de 1 atome d'azoture de soufre $N_2\,S_3$, avec 2 équivalents d'ammoniaque.

Le corps dur et jaune qui résulte du contact de la masse brune avec l'eau, se dissout dans l'alcool bouillant; la dissolution abandonne, par l'évaporation, d'abord des cristaux de soufre, et ensuite une matière blanche et cristalline, mais en petite quantité. GREGORY, à qui est due la découverte de ce corps, l'a trouvé composé de soufre, d'azote et d'hydrogène. Son caractère distinctif est la couleur améthyste foncée que produit la potasse dans sa dissolution alcoolique et qui disparaît de nouveau au bout de peu de temps.

D'après H. ROSE, le souschlorure de soufre $S_2\,Cl_2$ présente des phénomènes analogues avec l'ammoniaque.

Il n'est pas rare, dans la réaction de ces deux corps à l'état anhydre, de voir paraître des vapeurs pourprées qui se conden-

sent en une poudre jaune. Cette combinaison renferme un atome de souschlorure de soufre $S_2\ Cl_2$ et 1 équivalent d'ammoniaque (H. Rose).

Chlorure de soufre ammoniacal.

Sa formule est : $S\,Cl_2 + N_2\,H_6$ (Soubeiran).

Préparation.

On l'obtient en mettant en contact du gaz ammoniac sec avec du chlorure de soufre en excès à une température basse. La réaction est très vive, il se forme une poudre rouge brunâtre qui est la combinaison en question.

Propriétés.

Ce composé n'est pas cristallin; il possède une odeur particulière; l'éther et l'alcool le dissolvent. En le traitant avec de l'eau, il est décomposé; il se sépare une masse molle de couleur brune qui devient jaune en élevant la température. C'est du soufre retenant des traces d'azote et d'ammoniaque. L'eau prend une réaction acide; elle contient de l'acide chlorhydrique et hyposulfureux, du chlorhydrate et de l'hyposulfite d'ammoniaque; la décomposition de l'acide hyposulfureux la rend bientôt laiteuse.

En chauffant le chlorure de soufre ammoniacal, il devient jaune dans toute sa masse et se convertit en un mélange de sel ammoniac avec une combinaison de chlorure de soufre et d'azoture de soufre.

4 atomes de chlorure de soufre ammoniacal donnent : $S_4\ Cl_8 + N_8\ H_{24}$

3 atomes de sel ammoniac ($Cl_2\ N_2\ H_8$)	=	Cl_6	$N_6\ H_{24}$
1 atome d'azoture de soufre	= S_3		N_6
1 atome de chlorure de soufre	= S	Cl_2	
	S_4	Cl_8	$N_8\ H_{24}$

Le chlorure de soufre ammoniacal, traité par un excès d'ammoniaque, produit la combinaison qui suit :

Chlorure de soufre biammoniacal.

Sa formule est $S\ Cl_2 + 2\ N_2\ H_6$ (Soubeiran).

Préparation.

On l'obtient en introduisant de petites quantités de chlorure de

soufre dans un grand vase rempli de gaz ammoniac sec, en ayant la précaution d'introduire à la fois d'assez petites quantités, pour qu'il y ait toujours un excès d'ammoniaque, et de refroidir soigneusement le vase pour prévenir une élévation de température trop brusque. La réaction est très vive et accompagnée de vapeurs jaunes épaisses qui se condensent sur les parois en flocons d'un jaune sale et très légers.

On laisse ces flocons dans le même vase, pendant vingt-quatre heures, en contact avec de l'ammoniaque gazeuse; au bout de ce temps la couleur jaune devient parfaitement pure. L'excès d'ammoniaque qu'ils contiennent s'échappe quand on les expose à l'air.

On peut aussi l'obtenir en exposant la combinaison précédente à l'action de l'ammoniaque gazeuse sèche jusqu'à ce que sa couleur soit jaune clair.

Propriétés.

C'est une poudre jaune-citron, inodore, et qui abandonne de l'ammoniaque par la chaleur; en prolongeant l'action de la chaleur, il se dégage un mélange d'ammoniaque, d'azote, de soufre, de sel ammoniac, et il se sublime de l'azoture de soufre. Traitée par de l'eau froide et de l'alcool, elle se décompose en azoture de soufre qui tombe au fond du vase sous forme d'une poudre jaune et qui contient le tiers du soufre de la combinaison. En faisant digérer ce précipité dans la liqueur qui lui a donné naissance, il disparaît peu à peu, en formant du sel ammoniac et de l'hyposulfite d'ammoniaque. On hâte cette décomposition en ajoutant un acide; mais alors il se précipite du soufre provenant de la décomposition de l'acide hyposulfureux.

L'acide sulfurique exerce une action très vive sur le chlorure de soufre biammoniacal; il se dégage du chlorure de soufre et une combinaison de chlorure de soufre avec la moitié de l'ammoniaque; il ne reste que du sulfate d'ammoniaque.

La formation de l'azoture de soufre par l'intervention de l'eau s'explique facilement, en considérant que le chlorure de soufre biammoniacal renferme les éléments de 1 atome d'azoture de soufre, de 3 équivalents de sel ammoniac et de 3 équivalents d'ammoniaque. Mais comme l'azoture de soufre se décompose lui-même avec l'eau en acide hyposulfureux et ammoniaque, et cela d'autant

plus vite qu'il y a de l'ammoniaque libre dans la liqueur, il est évident que c'est là la cause pour laquelle on ne retrouve qu'une partie du soufre dans l'azoture de soufre.

Ammoniaque et chlorures de phosphore.

Les chlorures de phosphore se combinent avec l'ammoniaque, en donnant naissance à des composés solides de couleur blanche. Les propriétés particulières, que ces corps présentent, fournirent à H. Davy des arguments en faveur de sa théorie sur la nature du chlore; cependant, depuis que les recherches de H. Rose en ont dévoilé la véritable constitution, ils ne peuvent plus être invoqués à l'appui de cette opinion. Avant Davy, les chlorures de phosphore étaient envisagés comme des combinaisons d'acide phosphorique anhydre et d'acide muriatique; et, d'après ce savant, ces composés devaient produire du phosphate et du chlorhydrate d'ammoniaque, c'est-à-dire, deux sels solubles, quand on les saturait par de l'ammoniaque; mais les composés obtenus par Davy étaient des poudres blanches, insolubles dans l'eau et se décomposant à peine par l'action des acides et des alcalis : de là il conclut que ces matières ne contenaient ni acide phosphorique ni acide muriatique. Il est évident que le célèbre chimiste a confondu ces combinaisons de chlorure de phosphore et d'ammoniaque avec l'azoture de phosphore, corps qui se forme par la décomposition des premières, et dont la formation s'explique également bien d'après l'ancienne théorie, en admettant qu'il y ait décomposition réciproque de l'acide phosphorique anhydre et des éléments de l'ammoniaque. Ceci rend suffisamment compte des différences qu'on trouve dans les observations de H. Rose et du chimiste anglais.

Protochlorure de phosphore ammoniacal.

Formule : $P_2\ Cl_6,\ 5\ N_2\ H_6$ (H. Rose).

On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sur du protochlorure de phosphore, que l'on refroidit avec soin tant qu'il y a absorption. C'est une poudre blanche non cristalline, et qui est tachetée de points bruns, quand elle s'est échauffée au moment de sa formation.

En traitant cette poudre par de l'eau, il s'y dissout du sel ammoniac, sans développement de chaleur, et on obtient pour résidu un corps blanc et solide, qui, bien lavé et séché, produit de l'eau lorsqu'on le calcine avec de l'oxide de cuivre. Chauffé avec du fer ou du cuivre, il fournit de l'ammoniaque; exposé à une ébullition prolongée dans l'eau ou dans l'ammoniaque liquide, il ne subit aucune altération, et n'en est pas dissous. On ne connaît pas d'une manière exacte la composition de ce résidu insoluble.

Le protochlorure de phosphore ammoniacal, mis en contact avec l'acide chlorhydrique concentré, s'y dissout avec développement de chaleur et en ne laissant que quelques légers flocons. La liqueur contient alors en dissolution du sel ammoniac et de l'acide phosphoreux. L'acide sulfurique et l'acide nitrique exercent la même action, avec la différence néanmoins qu'en employant ce dernier acide, on obtient de l'acide phosphorique provenant de l'oxidation de l'acide phosphoreux. En faisant bouillir ce corps avec des alcalis caustiques, on le transforme en ammoniaque, phosphite et chlorure alcalin. Toutefois, cette dernière décomposition ne s'opère que difficilement.

En calcinant le protochlorure de phosphore ammoniacal, à l'abri du contact de l'air, il s'échappe de l'ammoniaque, du sel ammoniac, du phosphore, et il ne reste que du phosphure d'azote ($P_2 N_4$). En moyenne, on obtient 21,27 pour cent de phosphure d'azote, dont la quantité de phosphore est à celle qui est contenue dans 100 parties de la combinaison, comme 4 est à 5. Par conséquent, 10 atomes de chlorure de phosphore ammoniacal se décomposent, d'après H. Rose, en 8 atomes de phosphure d'azote, 15 équivalents de sel ammoniac, 2 atomes de phosphore, 2 équivalents d'ammoniaque et 9 équivalents d'hydrogène.

D'après cette décomposition, on devrait obtenir 21,38 pour cent de phosphure d'azote. Quand on fait passer les vapeurs de chlorure de phosphore sur du sel ammoniac dans un tube de verre exposé à une température modérée, il reste également du phosphure d'azote, tandis qu'il se dégage du phosphore et de l'acide chlorhydrique, mais point d'hydrogène.

Cette dernière décomposition peut être mise à profit pour préparer avec avantage du phosphure d'azote.

Perchlorure de phosphore ammoniacal.

Formule probable, d'après H. Rose : $P_2\ Cl_{10}$, $5\ N_2\ H_6$.

On l'obtient comme la combinaison précédente, en saturant, par de l'ammoniaque, du perchlorure de phosphore. On est encore dans l'incertitude sur la véritable composition de ce corps, car les résultats auxquels H. Rose arriva par l'analyse différaient constamment. La quantité de chlore variait par exemple entre 60 et 73,55 pour cent. Le premier chiffre correspond à une combinaison formée de 2 atomes de deutochlorure $2\ (P_2\ Cl_{10})$, et de 5 équivalents d'ammoniaque $5\ (N_2\ H_6)$, tandis que le second correspond à 1 atome du même chlorure $(P_2\ Cl_{10})$ et 2 équivalents d'ammoniaque.

En mettant du perchlorure de phosphore en contact avec du gaz ammoniac, ces deux corps, en se combinant, paraissent se décomposer mutuellement. La matière blanche solide qui en résulte cède à l'eau du sel ammoniac, tandis qu'il reste une poudre blanche qui renferme du phosphore, du chlore et les éléments de l'eau. En exposant cette poudre à l'action prolongée de la potasse caustique bouillante, tout le chlore lui est enlevé; elle dégage également de l'ammoniaque, tout en conservant son aspect. Quand elle est bien lavée et séchée, on obtient, en la calcinant avec du cuivre métallique, de l'ammoniaque, du phosphure de cuivre et du phosphate de protoxide de cuivre. Une analyse approximative a donné 40,68 pour cent de phosphore, et 24,27 pour cent d'eau.

En calcinant le perchlorure de phosphore ammoniacal à l'abri du contact de l'air, il reste du phosphure d'azote, tandis qu'il se dégage du sel ammoniac, de l'acide chlorhydrique, et un autre corps volatil qui paraît être un produit constant de la décomposition de cette substance. La matière volatile est composée de phosphore, de chlore et d'azote, et peu aussi s'obtenir en distillant le perchlorure de phosphore ammoniacal avec de l'eau ; elle est entraînée par les vapeurs d'eau et se condense avec elles dans le récipient, sous forme de cristaux nacrés, qui surnagent sans être mouillés par l'eau. Ces cristaux se dissolvent dans l'éther et l'alcool et se déposent de nouveau, par l'évaporation, sous forme de tables transparentes d'une assez grande dimension; ils sont fusibles et

peuvent être sublimés; ils ne se dissolvent pas dans l'eau, et ne s'altèrent ni par les acides, ni par les alcalis. En faisant passer la vapeur de ce composé sur du fer incandescent, il se forme du chlorure de fer, du phosphure de fer et de l'azote, qui se dégage. D'après quelques essais analytiques, il est très probable que sa formule est : $P_6\ Cl_{10}\ N_4$, ce qui conduit à l'envisager comme une combinaison de phosphure d'azote et de chlorure de phosphore, dans laquelle le phosphure d'azote contient un nombre égal d'atomes élémentaires; savoir : $P_2\ Cl_{10}$, $2\ P_2\ N_2$. Cependant, l'exactitude de cette formule est loin d'être constatée; de nouvelles recherches sont nécessaires pour la vérifier.

Ammoniaque et chlorure d'arsenic.

Le chlorure d'arsenic absorbe une grande quantité de gaz ammoniac, et se convertit en un corps blanc solide, qui se dissout complétement quand on le fait digérer dans l'eau. La dissolution concentrée et bouillante dépose des croûtes salines, qui renferment du chlore, de l'arsenic et de l'ammoniaque. Cette combinaison est aussi soluble dans l'alcool, et cristallise dans ce dernier en cubes transparents, d'un grand éclat. En l'arrosant avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient du sulfate d'ammoniaque et du chlorure d'arsenic qui se sépare.

Ammoniaque et chlorure de bore.

Formule : $2\ B_2\ Cl_6$, $3\ Ad\ H_2$.

2 volumes de chlorure de bore et 3 volumes de gaz ammoniac, forment, en se combinant, un corps blanc, pulvérulent, qui se sublime à la température rouge. L'eau le convertit en sel ammoniac et borate d'ammoniaque.

Ammoniaque et chlorure de titane.

Le chlorure de titane absorbe 25 à 26 pour cent de gaz ammoniac, et donne lieu à un corps brun, qui absorbe très facilement l'humidité de l'air. Chauffé à l'état sec, il fournit de l'ammoniaque, puis du sel ammoniac et de l'acide chlorhydrique; il se sublime un corps jaune cristallin, tandis qu'il reste dans l'appareil du titane métallique qui enduit les parois d'une couche pourpre ou bleu cuivré. Le chlorure de titane ammoniacal contient 1 atome de

chlorure de titane et 2 équivalents d'ammoniaque; le sublimé qui se forme par la chaleur renferme, d'après H. Rose, 2 atomes de chlorure et 3 équivalents de sel ammoniac.

En faisant passer un courant de gaz ammoniac sur ce sublimé porté lentement au rouge dans un tube de verre, il se dégage du sel ammoniac, de l'hydrogène et de l'azote, tandis qu'il reste dans le tube, du titane métallique sous forme cristalline, ou bien en morceaux bleus cuivrés.

Ammoniaque et deutochlorure d'étain.

Le deutochlorure d'étain exposé dans du gaz ammoniac se convertit en un corps solide d'une grande blancheur qui n'attire pas l'humidité de l'air et qui se sublime facilement. Cette combinaison se dissout dans l'eau sans résidu; par la chaleur, la dissolution se prend en une gelée d'oxide d'étain; elle contient 1 atome de deutochlorure d'étain et 1 équivalent d'ammoniaque.

En traitant le protochlorure d'étain contenant un excès d'acide chlorhydrique par une quantité d'acide nitrique suffisante pour le changer en deutochlorure, on obtient par le refroidissement un précipité blanc, qui se dissout dans l'eau bouillante et s'en dépose par le refroidissement en octaèdres réguliers, ordinairement creux; ces cristaux renferment 2 atomes de deutochlorure d'étain et 1 équivalent d'ammoniaque.

Ammoniaque et chlorure de calcium.

Sa formule est : $Cl_2\,Ca + 4\,Ad\,H_2$.

100 parties de chlorure de calcium absorbent 119 parties d'ammoniaque et augmentent de volume; le composé qui en résulte est blanc et abandonne de nouveau le gaz absorbé quand on le chauffe. La facilité avec laquelle le chlorure de calcium absorbe l'ammoniaque, fait qu'on ne peut pas s'en servir pour dessécher ce gaz.

Ammoniaque et chlorure de strontium.

Sa formule est : $Cl_2\,Sr + 4\,Ad\,H_2$.

100 parties de chlorure de strontium absorbent 84,52 parties d'ammoniaque, et donnent naissance à un corps blanc pulvérulent qui perd l'ammoniaque par la chaleur.

Ammoniaque et bichlorure de cuivre.

Sa formule est : $Cl_2\ Cu + 3\ Ad\ H_2$.

100 parties de bichlorure de cuivre absorbent 73,70 parties de gaz ammoniac, et passent de brun à une belle couleur bleue. Par la chaleur, la combinaison perd de l'ammoniaque, devient verte, puis brune; il se sublime du sel ammoniac et le résidu consiste en protochlorure de cuivre.

Ammoniaque et chlorure de nickel.

Sa formule est $Cl_2\ Ni + 3\ Ad\ H_2$.

100 parties de chlorure de nickel absorbent 74,84 parties d'ammoniaque; la combinaison qui en résulte est blanche avec une nuance de violet. Traitée par l'eau elle abandonne de l'hydrate d'oxide de nickel; par la calcination elle abandonne de l'ammoniaque, puis du sel ammoniac, et il ne reste que du nickel métallique.

Ammoniaque et chlorure de cobalt.

Sa formule est : $Cl_2\ Co + 2\ Ad\ H_2$.

100 parties de chlorure de cobalt absorbent 52,43 parties d'ammoniaque et produisent une poudre blanche volumineuse, un peu rougeâtre; traitée par l'eau elle devient verte et abandonne de l'oxide de cobalt.

Ammoniaque et chlorure de plomb.

Sa formule est : $4\ Cl_2\ Pb + 3\ Ad\ H_2$.

Le chlorure de plomb absorbe très lentement 9,31 pour cent de gaz ammoniac et l'abandonne de nouveau par la chaleur (H. Rose).

Ammoniaque et chlorure d'antimoine.

Sa formule est : $Sb_2\ Cl_6 + Ad\ H_2$.

Quand on fond du protochlorure d'antimoine dans du gaz ammoniac, 100 parties du premier se combinent avec 8,19 parties d'ammoniaque. Le perchlorure d'antimoine ($Sb_2\ Cl_{10}$) absorbe une grande quantité de gaz ammoniac, en donnant naissance à un composé brun.

Ammoniaque et chlorure de mercure.

Le protochlorure de mercure sec que l'on obtient par voie

humide se noircit dans le gaz ammoniac; 2 atomes de protochlorure absorbent 1 équivalent d'ammoniaque. La chaleur chasse toute l'ammoniaque de sa combinaison. Quand on sublime le protochlorure de mercure dans un courant de ce gaz, le protochlorure reste blanc, ce qui indique, comme H. Rose l'observe, que la combinaison n'a pas lieu à cette température.

Ammoniaque et deutochlorure de mercure.

Sa formule est : $2\,Cl_2\,Hg + Ad\,H_2$.

Le sublimé corrosif sec absorbe 6,8 pour cent d'ammoniaque quand on l'échauffe dans ce gaz, sans changer d'aspect. Après le refroidissement, la combinaison se prend en une masse cristalline qui se laisse sublimer sans se décomposer; elle est insoluble dans l'eau et devient jaune par l'ébullition; une solution de potasse caustique la colore également en jaune sans lui faire subir une décomposition sensible. L'acide nitrique la dissout en partie. Il est évident que le deutochlorure et l'ammoniaque ont été altérés par la formation de ce nouveau corps; il appartient, quant à ses propriétés, à la classe des amides. D'après H. Rose, on peut le considérer comme une combinaison d'amide de protochlorure de mercure, avec du bichlorure de mercure, $Hg\,Ad,\,Cl_2\,Ad\,H_4$; $3\,Cl_2\,Hg$.

Ammoniaque et chlorure d'argent.

Sa formule est : $2\,Cl_2\,Ag + 3\,Ad\,H_2$.

Il a été découvert par Faraday. 100 parties de chlorure absorbent 17,31 d'ammoniaque et ne changent pas d'aspect, à l'exception d'une petite augmentation de volume; chauffé jusqu'à la fusion, toute l'ammoniaque s'échappe (H. Rose).

Ammoniaque et chlorure de platine.

Sa formule est : $Pt\,Cl_2 + Ad\,H_2$.

Cette combinaison remarquable, découverte par Magnus, s'obtient en mélangeant une dissolution de protochlorure de platine dans l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque. Il se produit un précipité vert formé de fines aiguilles vert olive foncé. Il se distingue surtout par sa stabilité; les acides et les alcalis sont sans action sur lui, excepté l'acide nitrique qui le convertit en platine

d'un côté, et de l'autre en une combinaison de chlore, de platine, d'azote et d'hydrogène. Cette dernière combinaison a toutes les propriétés d'une base salifiable (*Voy.* chlorure de platine et hydramide).

Ammoniaque et autres chlorures.

Les chlorures d'aluminium et de silicium forment avec l'ammoniaque des combinaisons analogues à celles des chlorures d'étain et d'antimoine. Le chromate de perchlorure de chrome (Cr_2O_3, Cr_2Cl_6) en est décomposé avec dégagement de chaleur et de lumière.

Ammoniaque et bromures, iodures et fluorures.

Les bromures se comportent avec l'ammoniaque d'une manière analogue aux chlorures correspondants, tandis que les iodures paraissent avoir des propriétés différentes. Le biodure de mercure, par exemple, absorbe 1 équivalent d'ammoniaque, sans éprouver d'autre altération que de devenir blanc; il perd toute l'ammoniaque dès qu'on l'expose à l'air.

Ammoniaque et fluorure de bore.

Le *fluorure de bore* se combine en trois proportions différentes avec l'ammoniaque. Avec un volume d'ammoniaque égal au sien, il forme une combinaison solide, blanche et sublimable $BF_6 + AdH_2$, qui devient liquide en absorbant un second volume d'ammoniaque; celle-ci absorbe enfin un troisième volume sans changer d'état. Toutes ces combinaisons se décomposent quand on les met en contact avec l'eau, il se forme du fluorure d'ammonium et du borate d'ammoniaque.

Ammoniaque et fluorure de silicium.

Le *fluorure de silicium* se réunit à deux volumes de gaz ammoniac et donne naissance à un corps blanc qui se volatilise sans se décomposer quand on le chauffe, et que l'eau décompose en acide silicique et en fluosiliciure d'ammonium.

Persoz est un des chimistes qui se sont occupés de l'action qu'exerce l'ammoniaque sur les chlorures; selon lui, le chlorure de calcium n'absorbe pas d'ammoniaque, ce qui est évidemment une erreur, et le chlorure de silicium donne, d'après ses expériences, lieu à une combinaison qui résiste à la chaleur sans se décomposer.

Il paraît, d'après ses recherches, que les chlorures de zinc, de bismuth et d'urane, possèdent aussi la propriété de former des combinaisons solides avec l'ammoniaque. En général, les résultats de ses analyses ne sont pas d'accord avec ceux de H. ROSE.

Ammoniaque et oxisels.

Un grand nombre d'oxisels se comportent avec l'ammoniaque comme les chlorures correspondants. On obtient ces composés en exposant les oxisels anhydres à un courant de gaz ammoniac, tant qu'il y a absorption.

Les sels anhydres, qui possèdent la propriété de se combiner avec de l'eau de cristallisation, se combinent aussi, à quelques exceptions près, avec l'ammoniaque, et, dans ce cas, l'ammoniaque remplace une partie de l'eau de cristallisation.

D'après H. ROSE, le sulfate de magnésie, le nitrate de baryte, le nitrate de soude, le phosphate de cuivre et le bichromate de potasse ne possèdent pas la propriété de se combiner avec l'ammoniaque.

Ammoniaque et sulfate de manganèse.

Sa formule est $SO_3\,Mn\,O + 2\,Ad\,H_2$.

100 parties de sulfate de manganèse anhydre absorbent 43,68 parties d'ammoniaque et se convertissent en une poudre blanche, en augmentant considérablement de volume. L'ammoniaque s'échappe par la chaleur ou même quand on expose la combinaison à l'air; elle se dissout dans l'eau en laissant un résidu de protoxide.

Ammoniaque et sulfate de zinc.

Sa formule est : $2\,SO_3\,Zn\,O + 5\,Ad\,H_2$.

100 parties de sulfate de zinc absorbent 51,22 parties d'ammoniaque ; il se forme une poudre blanche qui dégage du sulfite d'ammoniaque quand on la chauffe.

Ammoniaque et sulfate de cuivre.

Sa formule est : $2\,SO_3\,Cu\,O + Ad\,H_2$.

Le sulfate de cuivre anhydre blanc absorbe le gaz ammoniac avec une grande avidité et avec dégagement de chaleur; sa cou-

leur devient d'un beau bleu, et son volume augmente considérablement. Cette combinaison se dissout en totalité dans l'eau, elle fond, quand on la chauffe, en perdant de l'ammoniaque et de l'eau; il se sublime du sulfite d'ammoniaque et il reste un mélange de protoxide de cuivre et de métal. 100 parties de ce sel absorbent 53,2 parties d'ammoniaque.

Ammoniaque et sulfate de nickel.

Sa formule est $SO_3\ Ni\,O + 3\ Ad\ H_2$.

C'est une poudre blanche volumineuse, qui a une légère teinte rouge. 100 parties de sulfate absorbent 66 parties d'ammoniaque; en contact avec l'eau, elle abandonne de l'hydrate d'oxide de nickel. En la calcinant rapidement, une partie se convertit en métal (et sulfure métallique).

Ammoniaque et sulfate de cobalt.

Sa formule est $SO_3\ Co\,O + 3\ Ad\ H_2$.

C'est une poudre volumineuse d'un rouge blanchâtre. 100 parties de sulfate de cobalt absorbent 66,48 parties d'ammoniaque. Cette combinaison est soluble dans l'eau, mais laisse un résidu d'oxide; quand on la chauffe, elle fond, devient bleue, et dégage de l'ammoniaque et du sulfite d'ammoniaque.

Ammoniaque et sulfate de cadmium.

Sa formule est: $SO_3\ Cd\,O + 3\ Ad\ H_2$.

100 parties de sulfate absorbent 48,69 parties d'ammoniaque. Il possède, du reste, les mêmes propriétés que la combinaison précédente.

Ammoniaque et sulfate d'argent.

Sa formule est : $SO_3\ Ag\,O + Ad\ H_2$.

C'est une poudre blanche qui se dissout sans résidu dans l'eau.

Ammoniaque et nitrate d'argent.

Sa formule est : $N_2\ O_5\ Ag\,O + 3\ Ad\ H_2$.

Quand on expose le nitrate d'argent dans un courant de gaz ammoniac, il fond et s'échauffe beaucoup. Il se forme une masse blanche compacte qui se dissout en totalité dans l'eau. 100 parties de nitrate absorbent 30,31 parties d'ammoniaque.

Bihydrure d'amide ou *ammonium*.

Formule : $Ad + H_4 = N_2 H_8$.

On n'est pas encore parvenu à l'isoler ; il existe en combinaison avec le mercure, comme amalgame d'ammonium, et s'obtient dans cet état, quand on soumet l'ammoniaque ou un de ses sels à l'action de la pile voltaïque, en plaçant du mercure au pôle négatif de celle-ci. On peut également se procurer ce composé, en alliant $^1/_{100}$ de potassium ou de sodium au mercure que l'on veut employer, et mettant cet amalgame dans une solution concentrée d'un sel ammoniacal (DAVY).

Amalgame d'ammonium. — En traitant le mercure comme il vient d'être dit, il prend un volume au moins 10 à 50 fois plus grand que son volume primitif, et se transforme en une masse butyreuse douée d'un éclat argentin. A une température inférieure à 0°, cette matière devient solide et dure, et cristallise en cubes réguliers. Dès que les causes qui lui ont donné naissance cessent d'agir, savoir, l'électricité développée par la pile ou par l'amalgame de potassium ou de sodium, ce produit se décompose peu à peu et également vite, quelle que soit la température ambiante ; il se dégage alors de l'ammoniaque et de l'hydrogène, tandis qu'il ne reste que du mercure métallique.

D'après GAY-LUSSAC et THÉNARD, le volume des gaz que l'amalgame abandonne dans ce cas, est au volume du mercure restant comme 5 : 1. Ce mélange gazeux contient 2 volumes d'hydrogène pour 2 $^1/_2$ volumes de gaz ammoniac. Suivant H. DAVY, au contraire, l'amalgame d'ammonium se décompose en 6 volumes de gaz et 1 volume de mercure ; les 6 volumes de gaz renferment 1 volume d'hydrogène pour 2 de gaz ammoniac. Or, comme 2 volumes de ce dernier contiennent 3 volumes d'hydrogène, il s'ensuit que l'amalgame de mercure doit renfermer une combinaison de 1 atome d'azote avec 4 atomes d'hydrogène.

L'amalgame d'ammonium ne se conserve pas dans l'huile de naphte ; de même, le contact de l'alcool ou de l'éther ne fait qu'en accélérer la décomposition.

L'acide sulfurique concentré lui fait subir une décomposition très remarquable ; d'un côté, il se forme du sulfate d'ammo-

niaque, tandis que de l'autre, il se sépare du mercure et du soufre (SEEBECK).

DAVY préparait l'amalgame d'ammonium en mettant un globule de mercure, dans lequel plongeait le fil du pôle négatif de la pile, sur une rondelle de sel ammoniac qui reposait sur une lame de platine en communication avec le pôle positif.

Il est facile d'expliquer comment l'amalgame d'ammonium se forme par l'action de l'électricité; car lorsqu'on expose du sel ammoniac à l'action de la pile, l'amalgame se rend au pôle négatif, et on n'y observe qu'un dégagement très peu sensible de gaz hydrogène, tandis qu'au pôle positif du chlore est mis en liberté. Quand on se sert de carbonate d'ammoniaque, il se dégage de l'oxigène au pôle positif. Le sel ammoniac renferme 1 équivalent de chlore, 1 équivalent d'azote et 4 équivalents d'hydrogène; ces deux derniers entrent en combinaison avec le mercure, le chlore étant séparé. Lorsqu'on emploie un amalgame de potassium ou de sodium, l'eau est décomposée par le potassium ou le sodium; l'oxigène forme de la potasse ou de la soude, qui se combinent à l'acide, et l'hydrogène, rencontrant l'ammoniaque à l'état naissant, se combine avec elle, et l'ammonium qui en résulte s'amalgame au mercure.

Ce qui précède montre donc d'une manière évidente que l'azote possède la propriété de former avec l'hydrogène une combinaison plus riche en hydrogène que l'ammoniaque. Cette combinaison est-elle de nature métallique? C'est là une question qu'il est impossible de résoudre avec certitude, car on n'a pas réussi à isoler l'ammonium en le séparant du mercure.

Voici néanmoins quelques arguments que l'on peut invoquer en faveur de l'affirmative.

1° Les métaux seuls possèdent la propriété de former avec le mercure des combinaisons douées de l'éclat métallique; toutes les combinaisons de mercure avec les corps non métalliques sont incolores ou colorées, mais aucune ne jouit de l'éclat métallique.

2° De très petites quantités de potassium ou de sodium alliées au mercure, en détruisent la fluidité; aucun corps non métallique n'est soluble dans le mercure, ni ne peut cristalliser avec lui.

3° L'amalgame d'ammonium se comporte avec l'acide sulfurique exactement comme ceux de potassium et de sodium qui

se décomposent en mercure, sulfate et soufre. Il y a donc beaucoup de probabilité, pour ne pas dire certitude, en faveur de l'existence de l'ammonium, comme corps jouant le rôle d'un métal. Si on l'admet dans les sels ammoniacaux, la constitution de ceux-ci devient parfaitement analogue à celle des sels contenant une base métallique proprement dite.

Dans les combinaisons d'ammoniaque avec les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, etc., nous supposerons toujours l'existence de l'ammonium et de l'oxide d'ammonium, tant que l'on n'indiquera pas positivement le contraire. Ainsi le sulfate d'ammoniaque sera envisagé comme du sulfate d'oxide d'ammonium; comme le sulfate d'ammoniaque *anhydre* ne possède pas les propriétés des sels ammoniacaux, il sera traité à part.

Sels ammoniacaux.

Les sels ammoniacaux se forment en général, quand le gaz ammoniac sec rencontre des oxacides hydratés ou bien des hydracides anhydres ou hydratés ; on les prépare en saturant ces mêmes acides par l'ammoniaque aqueuse ou le carbonate d'ammoniaque.

Tous les sels d'ammoniaque à hydracide, ainsi que le sulfate d'ammoniaque, se volatilisent sans se décomposer, lorsqu'on les expose à une haute température. Les sels à oxacide dégagent de l'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, et se changent en sels acides qui se subliment ou se volatilisent en laissant pour résidu l'acide non décomposé (phosphate et borate d'ammoniaque). Certains sels éprouvent par la chaleur une décomposition particulière, de manière que l'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec la totalité ou avec une partie de l'oxigène de l'acide (oxalate, formiate d'ammoniaque).

En triturant un mélange sec ou humide d'alcalis caustiques, de terres alcalines ou d'un oxide métallique proprement dit, tel que de l'oxide de plomb, avec un sel d'ammoniaque, il se dégage de l'ammoniaque que l'on met en évidence, en tenant au-dessus du mélange une baguette de verre humectée d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique. Les nuages blancs qui se forment alors indiquent la présence de l'ammoniaque.

Tous les sels ammoniacaux neutres, formés par les acides solu-

bles, sont solubles. Plusieurs d'entre eux perdent de l'ammoniaque à l'air, ou quand on les dissout; la liqueur prend alors une réaction acide qui provient en général de la formation d'un sel acide.

Les sels doubles que forment le chlorure d'ammonium et les autres sels ammoniacaux avec le bichlorure de platine, ou le sulfate d'ammoniaque avec le sulfate d'alumine, sont peu solubles, ainsi que le phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, et le tartrate acide d'ammoniaque. C'est pour cela que le bichlorure de platine, le sulfate d'alumine et l'acide tartrique produisent des précipités cristallins dans des liqueurs ammoniacales même assez étendues, et peuvent servir comme réactifs pour découvrir la présence de l'ammoniaque.

Dans les recherches analytiques, on utilise le bichlorure de platine pour doser l'ammoniaque; lorsque le bichlorure qu'on veut employer ne contient pas une assez grande quantité d'acide libre, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique. En étendant la liqueur avec de l'alcool et lavant le précipité également avec de l'alcool, on évite une perte qui serait occasionnée par la solubilité du précipité. 100 parties du précipité de chloroplatinate d'ammoniaque renferment 7,692 parties d'ammoniaque.

Dans l'analyse de l'oxamide, DUMAS a déterminé l'ammoniaque à l'état de gaz. Cette méthode néanmoins n'est pas d'une exactitude rigoureuse, elle ne donne qu'un résultat approximatif.

Pour doser l'ammoniaque, on a souvent recours à un autre procédé, qui consiste à faire absorber l'ammoniaque gazeuse par de l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur évaporée au bain-marie donne un résidu de sel ammoniac.

Dans la plupart des cas, on détermine l'ammoniaque au moyen du volume d'azote qu'elle fournit, lorsqu'on calcine la combinaison avec l'oxide de cuivre. C'est le même procédé que l'on suit dans l'analyse organique.

Les sels ammoniacaux forment avec d'autres sels une classe très nombreuse de sels doubles.

Sels haloïdes et sulfosels à base d'ammoniaque.

On entend par sels haloïdes d'ammoniaque, les combinaisons de cette hydrobase avec les hydracides; on peut les considérer

d'après leur analogie avec les haloïdes à base métallique, comme étant formés d'ammonium et d'haloïdes.

Chlorure d'ammonium.

Sa formule est $Cl_2\ Ad\ H_4$.

Préparation.

Le sel ammoniac se fabrique en général par voie indirecte, en décomposant des chlorures par du carbonate ou du sulfate d'ammoniaque. Le carbonate s'emploie à l'état impur, tel qu'on l'obtient par la distillation sèche de matières animales ; on le mêle avec les eaux-mères de salines (Kreuznach, Nauheim) qui renferment principalement du chlorure de calcium ; il se forme par là du sel ammoniac qui reste en dissolution, et du carbonate de chaux qui se précipite. On évapore jusqu'à cristallisation ou jusqu'à siccité, puis on soumet les cristaux ou le résidu sec à la distillation dans des vases en verre ou en grès.

Pour le préparer au moyen du sulfate d'ammoniaque, on soumet à la sublimation un mélange de ce sel avec du chlorure de sodium, ou bien on évapore la dissolution du mélange ; le sel ammoniac cristallise le premier, et plus tard le sulfate de soude. Dans cette dernière opération, le chlorure de sodium se décompose avec le sulfate d'oxide d'ammonium de telle manière, qu'il se produit du sulfate de soude et du chlorure d'ammonium.

$$Cl_2\ Na + SO_3\ Ad\ H_4\ O = Cl_2\ Ad\ H_4' + SO_3\ Na\ O.$$

Dans les pays où le combustible ordinaire se compose d'excréments d'animaux desséchés, comme en Egypte, on retirait le sel ammoniac de la suie, qui le renferme tout formé et on le purifiait par la sublimation.

Le procédé actuel, que GRAVENHORST a appliqué le premier en grand à Brunswick, a complétement banni ce dernier.

Propriétés.

Le sel ammoniac du commerce a la forme d'une hémisphère creuse, demi-transparente, dont la surface convexe est en général brune ou noire. Il est blanc, cristallin, fibreux, et résiste au pilon par sa flexibilité.

Il cristallise en octaèdres ou dans des formes dérivées ; il est

toujours anhydre, et a une pesanteur spécifique de 1,45; sa saveur est fraîche, piquante et salée; il se sublime par la chaleur sans se décomposer, et se dissout dans 2,72 parties d'eau froide, dans son poids d'eau bouillante et dans 8 parties d'alcool.

L'acide sulfurique hydraté et l'acide nitrique le décomposent à l'aide de la chaleur. D'après H. Rose, le sel ammoniac bien pulvérisé et exposé aux vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, les absorbe avec une grande avidité et forme une masse diaphane et compacte, qui ne fume pas à l'air et que l'eau décompose brusquement en acide chlorhydrique et sulfate d'ammoniaque.

Le potassium, le fer, le zinc et le manganèse décomposent le sel ammoniac à l'aide de la chaleur; il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène, il reste le chlorure métallique.

L'étain métallique se dissout facilement dans une dissolution de sel ammoniac, soit à chaud, soit à froid. La même chose a lieu pour l'argent métallique, néanmoins avec la différence que la dissolution ne s'effectue, pour ce dernier, qu'avec le contact de l'air; cette dissolution est incolore et transparente, et se trouble quand on l'étend d'eau, à cause du chlorure d'argent qui se précipite. La plupart des oxides décomposent le sel ammoniac en donnant naissance à des chlorures métalliques, en dégageant de l'ammoniac et 16,78 pour cent d'eau.

Les oxides de cobalt et de nickel se réduisent à l'état métallique quand on les mêle intimement avec du sel ammoniac, et qu'on expose le mélange à une haute température. La réduction s'opère aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque; c'est même la méthode la plus simple pour obtenir ces métaux le plus purs possible, c'est-à-dire sans carbone, sans fer et sans cuivre. Ces deux métaux se volatilisent avec le sel ammoniac. Un grand nombre de sels d'argent formés avec des acides organiques, laissent un résidu d'argent métallique, quand ou les humecte avec une solution de sel ammoniac et qu'on les calcine.

La ténacité du sel ammoniac rend sa division mécanique en une poudre fine très difficile. Pour l'obtenir le plus aisément sous cette forme, il faut refroidir brusquement une dissolution concentrée et bouillante dans un flacon bouché, et remuer continuellement. On porte le précipité grenu et cristallin qui se forme, dans une

capsule de porcelaine que l'on chauffe à feu nu ; le sel tombe en poussière en séchant.

Usages.

Le sel ammoniac est employé en médecine. On s'en sert pour préparer l'ammoniaque et les autres combinaisons d'ammoniaque, et pour étamer des vases de cuivre, etc., etc. Dans cette dernière opération, il sert à enlever l'oxide de cuivre qui se forme par la chaleur, et qui empêcherait l'étain d'adhérer au cuivre. L'ammoniaque du sel ammoniac réduit une partie de l'oxide à l'état métallique, l'autre en protochlorure de cuivre qui est volatil à la température de fusion de l'étain.

Quand on humecte un mélange de limaille de fer et de 1 ou 2 pour cent de soufre avec une solution de sel ammoniac, le fer se convertit avec une grande rapidité en un mélange d'oxide, de métal, de chlorure et de sulfure de fer. Ce mélange sert de lut pour des vases de fer.

La dissolution aqueuse de sel ammoniac a la propriété de dissoudre le chlorure d'argent ; on l'emploie à cause de cela pour argenter à froid le cuivre et le laiton.

Le sel ammoniac forme des sels doubles avec les chlorures de molybdène, de manganèse, d'étain, de magnésium, de zinc, de cadmium, de fer, de cobalt et de nickel, et avec le protoxide et le bioxide de cuivre. Ces sels ne sont pas précipités de leurs dissolutions par un excès d'ammoniaque. Il existe des sels basiques formés de sel ammoniac et de combinaisons particulières d'oxides métalliques et d'ammoniaque.

Quand on mélange une solution de bichlorure de cuivre avec du sel ammoniac, on obtient une liqueur verte qui devient jaune par la chaleur, et dont on se sert comme encre sympathique. Le deutoiodure de mercure se dissout facilement dans une solution de sel ammoniac qui le laisse cristalliser sans altération, soit par l'évaporation, soit en ajoutant de l'eau.

Les combinaisons doubles les plus importantes que forme le sel ammoniac sont les suivantes :

Chlorure double d'ammonium et de magnésium.

Sa formule est $Ad\,H_4\,Cl_2 + Mg\,Cl_2$.

Ce sel s'obtient en ajoutant assez de sel ammoniac à une dissolution concentrée de chlorure de magnésium, pour qu'elle ne soit plus précipitée à froid par l'ammoniaque caustique. En évaporant le mélange, le sel double cristallise en prismes courts et anhydres ou bien en grains. Ces cristaux abandonnent le sel ammoniac quand on les chauffe, et il ne reste que du chlorure de magnésium parfaitement pur, qui fond en un liquide transparent.

On se sert de cette combinaison pour se procurer le chlorure de magnésium.

Lorsqu'on n'a pas ajouté une quantité suffisante de sel ammoniac, ou bien lorsque le sel n'a pas été parfaitement sec avant de le fondre, on n'obtient qu'une masse blanche et infusible, qui est un mélange de magnésie et de chlorure de magnésium.

Un précipité récent de magnésie est soluble à froid dans une dissolution de sel ammoniac.

Chlorure double d'ammonium et de fer.

Une dissolution de sel ammoniac à laquelle on ajoute 5 à 33 pour cent de deutochlorure de fer produit par l'évaporation des cristaux transparents rouge-aurore. Ces cristaux renferment 1 à 5 pour cent de deutochlorure de fer; ils en contiennent d'autant plus que l'on a ajouté une plus grande quantité de deutochlorure de fer au sel ammoniac. Quand on les chauffe, ils deviennent jaunes et opaques, abandonnent d'abord du sel ammoniac et ensuite du deutochlorure de fer. En les redissolvant dans l'eau et faisant cristalliser la dissolution, une partie du sel ammoniac cristallise d'abord; plus tard, il se forme des cristaux qui deviennent de plus en plus riches en fer. En faisant cristalliser une dissolution, à poids atomiques égaux, de deutochlorure de fer et de sel ammoniac, on obtient des octaèdres très déliquescents.

Autrefois on faisait usage, en médecine, d'un mélange que l'on préparait en sublimant 16 parties de sel ammoniac avec 1 partie d'oxide de fer; la sublimation était accompagnée d'un dégagement d'eau et d'ammoniaque. On obtient une combinaison en proportions constantes en évaporant un mélange de 16 parties de sel ammoniac et de 1 partie de deutochlorure de fer; ou bien en dissolvant 1 partie de deutochlorure de fer et 3 parties de sel

ammoniac dans 6 parties d'eau, portant à l'ébullition et évaporant le mélange par une ébullition lente, jusqu'à ce que la liqueur troublée redevienne claire. A cette époque, on arrête l'ébullition et on laisse refroidir lentement. Les cristaux qui déposent doivent être lavés avec de l'alcool froid, et séchés à l'air à la température ordinaire.

Propriétés.

La combinaison que l'on obtient par la sublimation est une masse fibreuse dont la couleur varie du jaune pâle au jaune foncé. Les cristaux que l'on obtient par la cristallisation sont des rhomboèdres demi-transparents orange clair ou rouge-grenat foncé. Ce sont ces derniers qui renferment constamment 5,125 pour cent de deutochlorure de fer, qui sont employés en médecine.

Le composé que fournit l'évaporation ou la sublimation attire l'humidité de l'air, tandis que les cristaux mentionnés sont inaltérables à l'air; ils doivent se dissoudre dans une petite quantité d'eau, sans laisser de résidu.

Chlorure double d'ammonium et de zinc.

D'après KANE, il existe deux combinaisons de chlorure de zinc et d'ammonium. La composition de l'une s'exprime par la formule $2\ Zn\ Cl_2 + 2\ Ad\ H_2 + aq$; celle de l'autre est $Ad\ H_4\ Cl_2$, $Zn\ Cl_2 + Ad\ H_2\ Zn\ O$. Elles se présentent sous la forme de poudres nacrées et ont un aspect gras.

Chlorure double d'ammonium et d'ammoniure de protoxide d'étain.

On l'obtient, d'après BERZÉLIUS, en ajoutant de l'ammoniaque à du protochlorure d'étain, jusqu'à ce que le précipité de protoxide d'étain soit complétement redissous dans l'ammoniaque. En évaporant la liqueur sous le vide, on obtient des cristaux.

Chlorure d'ammonium et de nickel.

Ce sel double est soluble, vert, et cristallise confusément.

Chlorure double d'ammonium et d'ammoniure de protoxide de nickel.

Sa formule est $Ad\,H_4\,Cl_2$, $Ad\,H_2\,Ni\,O$, *aq*.

On le prépare en versant de l'alcool dans une dissolution saturée de chlorure de nickel dans l'ammoniaque.

Il cristallise en gros octaèdres transparents, d'une couleur bleue tirant sur le violet. Exposé à l'air, il se réduit en une poudre jaune; il est assez soluble dans l'eau, et se décompose dans l'eau bouillante en dégageant de l'ammoniaque. (ERDMANN.)

Chlorure d'ammonium et de cuivre.

Sa formule est $Ad\,H_4\,Cl_2$, $Cu\,Cl_2$, 2 *aq*.

Ce sel double dépose par la concentration, et par le refroidissement d'une dissolution de 11 parties de bichlorure de cuivre et de 7 parties de sel ammoniac. Il est moins soluble que le bichlorure de cuivre. L'eau qu'il contient ne peut pas lui être enlevée complétement sans le décomposer.

Chlorure double d'ammonium et d'oxide de cuivre ammoniacal.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,Cl_2$, $Cu\,O\,Ad\,H_2$.

D'après KANE, ce sel se décompose par la chaleur en abandonnant de l'ammoniaque et de l'eau, et en laissant un résidu formé de chlorure de cuivre et d'ammoniaque, $Cu\,Cl_2$, $N_2\,H_6$.

Deutochlorure de mercure et d'ammonium.

Sa formule est $Cl_2\,Ad\,H_4\,Cl_2\,Hg$, *aq*. (BONSDORF.)

Une dissolution aqueuse de sel ammoniac saturée à la température ordinaire, dissout son propre poids de deutochlorure de mercure sec, et acquiert la propriété de dissoudre une nouvelle quantité de sel ammoniac. On obtient ainsi un sel très soluble, connu depuis longtemps sous le nom de *sel d'Alembroth,* et qui cristallise en prismes rhomboïdaux aplatis, dont la composition est indiquée par la formule ci-dessus. Ils renferment 1 atome d'eau, qu'ils perdent quand on les expose à l'air.

Le mélange, de 2 atomes de deutochlorure de mercure et de 1 atome de sel ammoniac, fond facilement et exige pour se sublimer, une température plus élevée que celle qu'il faut à l'un ou à l'autre de ces sels pour les sublimer chacun isolément. Cette sublimation est cependant accompagnée d'une décomposition ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se produit une petite quantité de calomel.

En traitant ce sel double par du carbonate de potasse ou de soude, il se forme un précipité blanc, épais, connu sous le nom de précipité blanc de mercure (Voy. *chloramide de mercure*).

Le protochlorure de mercure ne forme pas de combinaison avec le sel ammoniac ; ils se décomposent l'un et l'autre quand on les humecte avec de l'eau, et plus rapidement quand on les chauffe. Il se sépare du mercure métallique qui se précipite, et la dissolution contient du deutochlorure de mercure, c'est-à-dire le sel double dont nous venons de parler.

Chlorure d'ammonium et protochlorure de platine.

Sa formule est : $Cl_2\ Ad\ H_4 + Cl_2\ Pt$.

Préparation.

Le protochlorure de platine et d'ammonium a été découvert par MAGNUS.

On l'obtient en mélangeant des dissolutions de protochlorure de platine et de sel ammoniac. Quand le chlorure contient du bichlorure, il se forme un précipité jaune que l'on sépare de la liqueur en la filtrant. On évapore ensuite la liqueur claire à une douce chaleur.

Propriétés.

Il cristallise en prismes carrés rouges, ou bien en cristaux grenus ; il est assez soluble dans l'eau et la colore en rouge jaunâtre. En ajoutant à la dissolution de l'ammoniaque libre, il se précipite une poudre verte cristalline (Voy. *amide chloroplatineux*).

Bichlorure de platine et d'ammonium.

La formule du bichlorure de platine et d'ammonium est : $Cl_2\ Ad\ H_4 + Cl_4\ Pt$.

Préparation.

En traitant une dissolution de bichlorure de platine par une solution de sel ammoniac, on obtient un précipité pesant, grenu et cristallin.

Propriétés.

Quand il est parfaitement pur, il a une couleur jaune citron; une couleur rouge briquetée indique la présence d'iridium. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, et donne une dissolution jaune. L'acide chlorhydrique bouillant le dissout mieux que l'eau et l'abandonne en octaèdres réguliers d'un jaune orange éclatant.

Par la calcination, il laisse un résidu de 44,32 pour cent de platine métallique; calciné dans des vases ouverts, il se volatilise une légère quantité de platine. 100 parties renferment 7,7018 ammoniaque anhydre.

L'insolubilité de ce sel est mise en pratique pour séparer le platine du fer, et des autres métaux que contient le minerai brut. Par la calcination, les dernières traces de fer se volatilisent avec le sel ammoniac, et l'on obtient le platine parfaitement pur.

Il se dissout dans une dissolution d'ammoniaque bouillante sans la colorer, et donne naissance, par le refroidissement, à des flocons blancs.

Ce sel ne se décompose pas dans une solution bouillante de potasse caustique, et se décompose difficilement quand on le fond avec de l'hydrate de potasse.

Le sel ammoniac forme aussi des sels doubles avec les chlorures d'*antimoine,* d'*or,* de *palladium,* de *rhodium* et d'*iridium.*

Bromure d'ammonium.

Sa formule est : $B_2\ Ad\ H_4$.

Le bromhydrate d'ammoniaque est toujours contenu dans le sel ammoniac que l'on prépare avec des eaux mères de sources salines renfermant du brome.

Préparation.

On l'obtient en traitant directement l'acide bromhydrique par

l'ammoniaque, ou bien en dissolvant du brome dans de l'ammoniaque, et en évaporant jusqu'à cristallisation.

Propriétés.

Ses propriétés sont à peu de chose près les mêmes que celles du sel ammoniac.

Iodure d'ammonium.

Sa formule est : $J_2\,Ad\,H_4$.

Il cristallise en cubes, mais difficilement ; il sublime sans s'altérer, à l'abri du contact de l'oxigène. A l'air il brunit en absorbant de l'oxigène et en abandonnant de l'iode. A l'aide de la chaleur il dissout une certaine quantité d'iode et forme une liqueur brune (biiodure d'ammonium).

Iodure double d'ammonium et d'or.

Sa formule est : $Au_2\,J_6,\,J_2\,Ad\,H_4$.

Le deutoiodure d'or se dissout facilement dans l'iodure d'ammonium, et produit des prismes carrés noirs, par l'évaporation dans l'air sec. Ces cristaux tombent en déliquescence dans l'air humide.

Iodure double d'ammonium et d'oxide de nickel ammoniacal.

L'ammoniaque caustique produit un précipité floconneux blanchâtre dans l'iodure de nickel; ces flocons se dissolvent lentement à l'aide de la chaleur et produisent une liqueur bleuâtre qui dépose au bout de peu de temps de petits cristaux grenus et pesants de la combinaison qui nous occupe.

Fluorure d'ammonium.

Sa formule est : $F_2\,Ad\,H_4$.

Pour préparer le sel neutre, on distille un mélange de 1 partie de sel ammoniac et de 2 $^1/_4$ de fluorure de sodium, dans un appareil de platine ou d'argent. Il cristallise en prismes incolores, inaltérables, fusibles et sublimables sans subir de décomposition ; il est très soluble dans l'eau et produit une dissolution qui attaque fortement le verre; le sel sec même corrode le verre.

Il absorbe le gaz ammoniac sec avec avidité ; quand on évapore à une douce chaleur la dissolution de cette nouvelle combinaison, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme un sel acide qui cristallise par le refroidissement dans la dissolution concentrée ; ce sont de petits cristaux grenus qui tombent en déliquescence à l'air.

L'ammoniaque forme aussi des sels cristallisables avec les fluorures de *bore*, de *silicium*, de *titane* et de *tantale*.

Séléniure d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\,H_4$, Se.

Le gaz ammoniac produit avec l'acide sélénhydrique des nuages blancs qui se condensent en masse rose et cristalline au contact de l'air ; cette masse rose se dissout dans l'eau et lui donne sa couleur.

En distillant un mélange de séléniure de calcium et de sel ammoniac, on obtient du gaz ammoniac, du sélénium et à côté de cela une liqueur rouge qui possède une forte odeur hépatique ; mise en contact avec l'eau, elle dépose du sélénium, et à l'air elle se décompose complétement en produisant de l'eau, de l'ammoniaque et du sélénium.

AMMONIUM ET SOUFRE.

En introduisant dans un flacon maintenu dans une température très basse, du gaz hydrogène sulfuré sec et du gaz ammoniac sec, de manière à ce que le dernier soit en excès, ils se condensent, et on obtient une combinaison de soufre et d'ammonium qui renferme 2 volumes d'ammoniaque et 1 volume d'acide sulfhydrique ; sa composition s'exprime par la formule $Ad\,H_4 + S$. D'après le poids spécifique de sa vapeur, elle renferme, dans 1 volume, $^1/_2$ volume de gaz ammoniac et $^1/_2$ volume de gaz hydrogène sulfuré qui se combinent sans condensation (Bineau).

Quand l'hydrogène sulfuré est en excès, les deux gaz se condensent par volumes égaux, ils forment une combinaison que l'on doit considérer comme une combinaison de sulfure d'ammonium avec l'acide sulfhydrique $Ad\,H_4\,S + SH_2$, et qui est parfaitement semblable, quant à sa composition, à la combinaison de potassium correspondante.

Il existe plusieurs combinaisons intermédiaires dans lesquelles 2 volumes d'acide sulfhydrique sont combinés à 3 volumes d'ammoniaque, ou bien 4 volumes du premier à 5 du second, etc., etc. On peut considérer ces combinaisons comme des mélanges des deux premières combinaisons. Elles possèdent l'une et l'autre la propriété de dissoudre 2 fois ou 5 fois autant de soufre qu'elles en contiennent. On obtient, par exemple, du bisulfure d'ammonium en distillant du sulfure d'ammonium ou le sulfhydrate avec du soufre; en employant la dernière, il se dégage de l'acide sulfhydrique. La combinaison la plus sulfurée $Ad\ H_4\ S_5$ ne peut s'obtenir qu'en dissolution dans l'eau; quand on la distille, elle se décompose en produisant du bisulfure d'ammonium et du soufre libre.

Sulfure d'ammonium.

La formule est : $S\ Ad\ H_4$.

Préparation.

On l'obtient en partageant une certaine quantité d'ammoniaque liquide en deux parties égales, en saturant l'une d'elles par l'acide sulfhydrique et en ajoutant ensuite l'autre partie. La dissolution de la première partie renferme après la saturation du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, $SH_2 + S\ Ad\ H_4$; en ajoutant la même quantité d'ammoniaque, $Ad\ H_2$, elle est transformée en sulfure d'ammonium et l'on a $2\ (S + Ad\ H_4)$.

Propriétés.

Le sulfure d'ammonium est un liquide incolore qui attire l'oxigène de l'air avec une grande avidité, et se colore bientôt en jaune. L'ammonium d'une partie du sulfure se transforme, en absorbant de l'oxigène, en ammoniaque et eau, en cédant son soufre à l'autre partie. La liqueur contient dans ce cas un sulfure supérieur et de l'ammoniaque libre. On peut aussi l'obtenir en précipitant une solution froide et concentrée de sulfure de barium par du carbonate d'ammoniaque également en dissolution concentrée. On filtre pour séparer de la liqueur le carbonate de baryte, et on la soumet ensuite à la distillation. La distillation doit être arrêtée quand 1/16 du volume primitif a passé dans le récipient.

On l'obtient également en distillant 1 partie de sel ammoniac avec 8 parties d'eau et 3 parties de sulfure de barium tel qu'on l'obtient par la calcination du sulfate de baryte avec le charbon.

Dans ces deux cas il se forme par double décomposition le sulfure inférieur d'ammonium; mais celui-ci se décompose par la distillation en ammoniaque qui passe la première, et sulfhydrate de sulfure d'ammonium qui distille plus tard; il faut par conséquent mettre un peu d'eau dans le récipient pour arrêter le gaz ammoniac qui se dégage en commençant. En évaporant la dissolution du résidu, on obtient des cristaux de chlorure de barium pur.

Le sulfure d'ammonium préparé d'après l'une de ces dernières méthodes, est toujours coloré en jaune par une sulfuration supérieure avec laquelle il est mélangé.

Bisulfure d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\,H_4 + S_2$.

Ce composé porte aussi le nom de *liqueur fumante de Boyle.*

Bisulfure anhydre.

Préparation.

On l'obtient anhydre en faisant passer simultanément des vapeurs de soufre et du gaz ammoniac sec à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Le vase qui sert à recevoir le bisulfure doit être maintenu à une basse température au moyen d'un mélange froid artificiel.

Propriétés.

Il cristallise en grands cristaux jaunes qui absorbent rapidement l'humidité de l'air et se convertissent en une liqueur jaune. Les acides la décomposent en précipitant du soufre et en dégageant de l'acide sulfhydrique.

Bisulfure hydraté.

Préparation.

Pour obtenir la combinaison hydratée, on se procure d'abord un mélange de sulfure de calcium et de sulfate de chaux, en calcinant à la chaleur rouge 3 parties d'hydrate de chaux avec 2 parties de soufre. On ajoute à 3 parties de ce mélange 2 parties de sel ammoniac et 1 partie de soufre et on soumet le tout à la distillation. Le récipient doit être refroidi avec beaucoup de soin.

Propriétés.

C'est un liquide jaune oléagineux qui abandonne des cristaux jaunes lamelleux par le refroidissement ; il fume à l'air, est très volatil et possède une odeur très désagréable d'œufs pourris.

Les acides lui font subir la même décomposition qu'à la combinaison précédente. On peut le distiller sans le décomposer et sans résidu de soufre.

Le soufre s'y dissout à chaud et à froid sans dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les fumées blanches qu'il répand à l'air dépendent d'une oxidation qu'il éprouve ; l'oxigène de l'air se porte sur le soufre et donne naissance à de l'hyposulfite d'ammoniaque.

Cette même combinaison s'obtient aussi d'après les méthodes anciennes en distillant des parties égales de sel ammoniac ou de sulfate d'ammoniaque et de chaux avec 1/2 partie de soufre ; elle contient cependant toujours un peu plus d'eau. On facilite la décomposition en humectant le mélange avec un peu d'eau.

Persulfure d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\, H_4\, S_8$.

Il n'existe pas à l'état solide, mais seulement en dissolution dans l'eau ou dans l'esprit de vin.

On l'obtient en dissolvant des fleurs de soufre à la température ordinaire dans une des combinaisons déjà mentionnées, jusqu'à saturation. On peut aussi se servir pour cela de sulfhydrate de sulfure d'ammonium, mais il faut préalablement lui ajouter un volume d'ammoniaque caustique égal au sien.

C'est un liquide d'un rouge brun foncé et sirupeux quand il est concentré. Les acides le décomposent en précipitant du soufre, et en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Quand on le soumet à la distillation, on obtient le bisulfure et un résidu de soufre.

Sulfhydrate de sulfure d'ammonium.

Sa formule est : $S\, Ad\, H_4 + SH_2$.

En mettant les deux gaz secs en présence l'un de l'autre, il se

forme une combinaison qui renferme des volumes égaux d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque.

Préparation.

Pour l'obtenir à l'état solide on commence par enlever l'air d'un flacon de Woulf au moyen d'un courant de gaz acide sulfhydrique, ensuite on fait entrer l'ammoniaque sèche sans discontinuer le courant de gaz acide sulfhydrique, et l'on refroidit le flacon au-dessous de 0°.

Propriétés.

Il forme des lames incolores transparentes et brillantes, qui deviennent très vite jaunes à l'air; elles sont très volatiles, se subliment sans se décomposer, et sont très solubles dans l'eau.

Pour obtenir cette combinaison en dissolution dans l'eau, on sature l'ammoniaque liquide avec du gaz sulfhydrique. La dissolution est incolore, les acides la convertissent en acide sulfhydrique et un sel d'ammoniaque sans précipiter du soufre. A l'air elle devient bientôt jaune, et ce n'est qu'alors que les acides en précipitent du soufre. La coloration jaune provient de la formation d'une sulfuration supérieure qui se forme par le soufre de l'hydrogène sulfuré, que celui-ci abandonne au sulfure, quand son hydrogène s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'air. Par une action prolongée de l'oxigène, le bisulfure formé se convertit en persulfure d'ammonium et ammoniaque; enfin le persulfure lui-même finit par se transformer en hyposulfite d'ammoniaque en abandonnant du soufre qui se précipite.

Les différents degrés de sulfuration de l'ammonium sont des réactifs très importants dans l'analyse inorganique. Les oxides métalliques se divisent en quatre groupes, suivant la manière dont ils se comportent avec l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium.

I[er] *Groupe.* Renferme les oxides qui ne sont pas précipités par le bisulfure d'ammonium; ce sont les oxides des métaux alcalins et les terres alcalines.

II[e] *Groupe.* Renferme les oxides qui sont précipités par le sulfure d'ammonium en abandonnant de l'acide sulfhydrique, par conséquent ceux qui sont précipités à l'état d'oxides : l'alumine,

la glucine, la thorine, l'yttria, les oxides de cérium, la zircône, l'acide titanique, l'oxide de chrome et l'acide tantalique.

III[e] *Groupe*. Renferme les métaux dont les sulfures ne sont pas solubles dans les différents sulfures d'ammonium : le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le nickel, l'urane, le cadmium, le plomb, le bismuth, l'argent, le mercure, le palladium et le rhodium. Le sulfure de cuivre est un peu soluble dans le sulfure d'ammonium ; c'est pour cela que l'on se sert du sulfure de potassium pour le séparer des suivants.

IV[e] *Groupe*. Renferme les métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfure d'ammonium : l'arsenic, l'antimoine, l'étain, l'or, le platine, l'iridium, le molybdène, le tungstène, le vanadium et le tellure.

Le réactif que l'on emploie dans ces différents cas, est le sulfhydrate de sulfure d'ammonium ; pour séparer et dissoudre les sulfures des deux dernières classes, on se sert du persulfure d'ammonium.

SULFURE DOUBLE DE CARBONE ET D'AMMONIUM.

Sulfocarbure de sulfure d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,S + CS_2$.

Ce composé, découvert par Zeise, porte aussi le nom de sulfocarbonate d'ammoniaque.

Préparation.

On l'obtient en mélangeant 10 volumes d'alcool anhydre saturés d'ammoniaque gazeuse, avec 1 volume de sulfure de carbone ; on introduit le mélange dans un flacon d'une grandeur telle qu'il en soit rempli, et on l'expose à la température de la glace fondante. Au bout de peu de temps la combinaison en question se sépare du liquide.

Propriétés.

Les cristaux que l'on obtient ressemblent à des barbes de plumes, ou bien ce n'est qu'une poudre cristalline jaune ; on les purifie d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'éther, et on les exprime entre des doubles de papier joseph.

Ce sel absorbe l'humidité de l'air et devient rouge, il se dissout dans l'eau en la colorant en rouge; quand on étend la dissolution elle devient d'abord rouge brun puis jaune; abandonnée à elle-même, dans des vases ouverts, elle dépose une poudre brune.

Dans la formation de ce sel, le sulfure de carbone et l'ammoniaque se décomposent mutuellement; il se forme deux combinaisons, dont l'une se dépose à 0°, c'est celle dont nous venons de parler, tandis que l'autre reste en dissolution ; cette seconde est du sulfocyanhydrate de sulfure d'ammonium. 2 atomes de sulfure de carbone et 2 équivalents d'ammoniaque renferment les éléments du sulfocyanhydrate de sulfure d'ammonium et de l'acide sulfhydrique; ce dernier se combine avec 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent de sulfure de carbone, et donne ainsi naissance au sulfo-carbonate d'ammoniaque.

$$C_2\,S_4 + N_4\,H_{12} = C_2\,N_2\,S_2\,H_2 + N_2\,H_8\,S + SH_2$$
$$SH_2 + CS_2 + N_2\,H_6 = CS_2\,,\,Ad\,H_4\,S.$$

La méthode la plus facile pour obtenir ce sel et qui est en même temps celle qui le produit le plus abondamment, consiste à distiller le sulfocyanure d'ammonium. On l'obtient ainsi comme produit accessoire, en faisant entrer dans de l'eau froide les gaz qui se dégagent par la distillation. Lorsqu'on fait passer les produits de cette distillation à travers un long tube refroidi à 0°, il se remplit peu à peu de croûtes épaisses formées uniquement de cette combinaison.

Le sulfure d'ammonium se combine avec les sulfures d'*arsenic*, de *tellure*, de *molybdène*, de *tunsgtène*, et forme des composés qui sont pour la plupart cristallins.

AMMONIAQUE ET ACIDE SULFURIQUE HYDRATÉ.

Sulfate d'oxide d'ammonium.

Synonyme : *Sulfate d'ammoniaque.*

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O + SO_3 + aq.$

Quant à la combinaison qui se produit dans la réaction de l'acide sulfurique anhydre sur le gaz ammoniac sec, voyez *amide*.

Le sulfate d'oxide d'ammonium se trouve à l'état naturel dans la mascagnine; il constitue un des éléments de l'acide borique naturel. On le désigne aussi par le nom de *sal ammoniacum secretum Glauberi*.

Préparation.

On l'obtient en grand en décomposant du sulfate de chaux ou du vitriol vert par le carbonate d'ammoniaque impur que fournit la distillation de matières animales; on évapore à siccité le liquide brun, et on grille légèrement la masse noire qui constitue le résidu salin. Dans cette dernière opération toutes les matières étrangères qui étaient mélangées et qui rendaient impur le sulfate d'oxide d'ammonium, deviennent insolubles dans l'eau, de sorte qu'en arrosant le résidu avec de l'eau, on obtient une liqueur qui, convenablement évaporée, fournit des cristaux parfaitement incolores.

En petit on prépare ce sel en saturant l'acide sulfurique avec de l'ammoniaque caustique ou avec du carbonate d'ammoniaque.

Propriétés.

Il cristallise en général en prismes plats à quatre pans ou bien en pyramides hexagones doubles; ses cristaux tombent en efflorescence à l'air; ils sont solubles dans 2 parties d'eau froide, dans leur poids d'eau bouillante, et insolubles dans l'alcool.

Il fond quand on le chauffe et supporte une température de 150° sans se décomposer; à une température plus élevée il perd de l'ammoniaque, puis de l'azote, et il se sublime à la fin du sulfite acide d'oxide d'ammonium.

Ce sel possède la même forme cristalline que le sulfate de potasse; il forme un grand nombre de sels doubles, isomorphes avec les sels de potasse correspondants. Comme le sulfate d'ammonium renferme 1 atome d'oxide d'ammonium et 1 atome d'eau, MITSCHERLICH croyait pouvoir en tirer la conséquence, qu'un équivalent de potasse est isomorphe avec une combinaison de 1 équivalent d'ammoniaque avec 2 atomes d'eau; mais il trouva plus tard que les sels haloïdes anhydres de potassium et d'ammonium possédaient une seule et même forme, et que, dans les

sels doubles de potasse et d'ammonium qui affectent la même forme, il y avait substitution de 1 atome d'oxide d'ammonium à la place de 1 atome de potasse, par conséquent 1 *atome d'eau de moins* que dans les sels simples. Cette anomalie n'est pas expliquée.

Bisulfate d'oxide d'ammonium.

Synonyme : *Sulfate acide d'ammoniaque.*

Il cristallise facilement, tombe en déliquescence à l'air, est soluble dans l'alcool, et forme des sels doubles critallisables quand on le neutralise avec de la potasse, de la soude ou de la lithine.

Ammoniaque et autres acides du soufre.

L'acide sulfureux anhydre se combine avec le gaz ammoniac sec (Voyez *amides*).

L'hyposulfate d'oxide d'ammonium $Ad\ H_4\ O + S_2\ O_5 + 2\ aq.$, le sulfite d'oxide d'ammonium $Ad\ H_4\ O + SO_2$, le sulfite acide d'oxide d'ammonium $2\ SO_2 + Ad\ H_4\ O$, et l'hyposulfite d'ammonium d'oxide $Ad\ H_4\ O + S_2\ O_2$ sont des sels solubles et cristallisables. L'hyposulfite d'oxide d'ammonium se prépare par la décomposition de l'hyposulfite de chaux par le carbonate d'ammoniaque.

Hyposulfite d'ammonium et chlorure d'argent.

Le chlorure d'argent se dissout facilement et en grande quantité dans l'hyposulfite d'ammoniaque; lorsqu'on ajoute à cette dissolution de l'alcool, on obtient un précipité cristallin blanc abondant, qui se dépose de la liqueur en prismes à six pans. Cette combinaison est très soluble dans l'eau et possède une saveur douce très prononcée.

En ajoutant du chlorure d'argent à la dissolution de cette combinaison dans l'eau, celui-ci se transforme aussitôt en une poudre blanche presque insoluble dans l'eau et très soluble dans l'ammoniaque; les acides la précipitent de cette dissolution (HERSCHEL).

La composition de ces deux sels d'argent est inconnue.

Le sulfate d'oxide d'ammonium forme un très grand nombre de sels doubles, dont voici les plus importants :

Sulfate double d'ammonium et de magnésie.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O, SO_3 + Mg\,O, SO_3 + 7\,aq$.

Ce sel cristallise en grands prismes rhomboïdaux réguliers terminés par un biseau ; il possède un goût âcre, fond en perdant de l'eau de cristallisation, et est moins soluble que les deux sels qui concourent à sa formation.

Sulfate double d'ammonium et d'alumine.

La formule de l'alun d'ammoniaque est : $Ad\,H_4\,O, SO_3 + 3\,SO_3, Al_2\,O_3 + 24\,aq$.

On l'obtient en ajoutant du sulfate d'ammoniaque ou un sel d'ammoniaque quelconque à la dissolution de sulfate d'alumine que fournit la fabrication de l'alun.

Il cristallise comme l'alun de potasse en octaèdres réguliers et transparents, ou bien dans des formes dérivant de l'octaèdre ; il possède les mêmes propriétés que l'alun de potasse et ne laisse après la calcination que de l'alumine pure.

Sulfate double d'ammonium et de protoxide de manganèse.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O, SO_3 + Mn\,O, SO_3 + 7\,aq$.

Il affecte la même forme que le sel double de magnésie ; ses cristaux sont roses, transparents, très solubles dans l'eau, et attirent l'humidité de l'air.

Sulfate double d'ammonium et de sesquioxide de manganèse.

La formule de l'alun de manganèse est : $Ad\,H_4\,O, SO_3 + 3\,SO_3\,Mn_2\,O_3 + 24\,aq$.

Une dissolution très acide contenant un mélange de ces deux sels dépose des octaèdres rouge foncé du sel double en question ; ces cristaux se décomposent quand on les redissout dans l'eau pure.

Sulfate double de zinc et d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O, SO_3 + Zn\,O, SO_3 + 7\,aq$.

Il se présente en petits cristaux durs, transparents et âcres

qui possèdent la même forme que le sel de magnésie (MITSCHERLICH).

Sulfate double d'ammonium et d'oxide de zinc ammoniacal.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O, SO_3 + Zn\,O\,Ad\,H_2 + 3\,aq.$

Les cristaux de ce sel perdent 2 atomes d'eau à l'air; à 100° ils perdent 1 équivalent d'ammoniaque, à 140° 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau, et à la chaleur rouge toute l'ammoniaque s'échappe.

Sulfate double d'ammonium et de protoxide de fer.

Le sulfate d'oxide d'ammonium forme, avec le vitriol vert, un sel double de la forme du sel de magnésie; il renferme 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome de protoxide de fer, 1 équivalent d'oxide d'ammonium et 7 atomes d'eau.

Sulfate double d'ammonium et de sesquioxide de fer.

Sel basique. Quand on expose à l'air une dissolution de fer dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique étendus, il se dépose une poudre ocreuse, qui perd, par la chaleur de l'ammoniaque, de l'eau et ensuite de l'ammoniaque; la potasse ne le décompose pas; il est très difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Sel neutre, alun de fer. Un mélange convenable de sulfate d'oxide d'ammonium et de sulfate neutre de sesquioxide de fer, produit des octaèdres ou des cuboctaèdres réguliers du sel double en question; il est remarquable par la limpidité et la transparence de ses cristaux, qui se dissolvent dans 3 parties d'eau, et possède la composition de l'alun d'ammoniaque ordinaire, dans lequel l'alumine est remplacée par son équivalent de sesquioxide de fer.

Sulfate double d'ammonium et de nickel.

Ce sont des cristaux verts de la forme du sel de magnésie correspondant et qui renferment 2 atomes d'acide sulfurique, 1 équivalent d'oxide d'ammonium, 1 atome d'oxide de nickel et 7 atomes d'eau.

Sulfate double d'ammonium et d'oxide de nickel ammoniacal.

Sa formule est : $SO_3\ Ad\ H_4\ O + Ad\ H_2\ Ni\ O + aq$.

On l'obtient en ajoutant de l'alcool à une dissolution concentrée de sulfate de nickel dans un excès d'ammoniaque.

Il cristallise en prismes transparents bleus, ou bleu verdâtre; la chaleur lui fait subir la même décomposition qu'au nitrate correspondant; il abandonne de l'eau, de l'ammoniaque, du sulfite d'oxide d'ammonium, et il reste un sulfate de nickel basique (ERDMANN).

Sulfate double d'ammonium et de cuivre.

Sa formule est : $Ad\ H_4\ O, SO_3 + Cu\ O, SO_3 + 7\ aq$.

Ce sel est très soluble, possède une belle couleur bleue et cristallise comme le sel de magnésie correspondant (MITSCHERLICH).

Sulfate double d'ammonium et d'oxide de cuivre ammoniacal.

Sa formule est : $SO_3\ Ad\ H_4\ O + Ad\ H_2\ Cu\ O$.

Pour l'obtenir, on dissout le sulfate de cuivre dans de l'ammoniaque caustique très concentrée et l'on verse de l'alcool dans la dissolution. Pour avoir de grands cristaux bien réguliers, il suffit d'introduire la dissolution ammoniacale dans un vase long et étroit, et de faire couler l'alcool en filet mince, le long des parois du vase, de manière à ce qu'il forme une couche au-dessus de la solution ammoniacale et qu'il ne se mélange que peu à peu avec le reste de la liqueur. On peut aussi le préparer en faisant entrer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre et chaude jusqu'à refus complet; le sel double cristallise par le refroidissement (GRAHAM).

Il cristallise en prismes obliques à quatre pans d'un bleu d'azur; exposé à l'air, il se réduit en une poudre verte, en perdant de l'ammoniaque; cette poudre perd une nouvelle quantité d'ammoniaque à une température plus élevée. Il est très soluble dans l'eau; une dissolution étendue ne tarde pas à se décomposer en

sulfate de cuivre basique (SO_3, 3 Cu O + 4 *aq.*) et sulfate d'ammoniaque.

Il est insoluble dans l'alcool; il doit se dissoudre sans résidu dans une petite quantité d'eau et produire une coloration d'un bleu très foncé; il est employé en médecine.

AMMONIAQUE ET ACIDE NITRIQUE HYDRATÉ.

Nitrate d'oxide d'ammonium.

Synonyme : *Nitrate d'ammoniaque.*

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O + N_2\,O_5$.

Une dissolution concentrée et chaude dépose par le refroidissement des aiguilles ou des prismes à six pans plats, transparents et incolores; ils ont une saveur amère et salée très prononcée, ils attirent l'humidité de l'air et tombent en déliquescence, se dissolvent dans 2 parties d'eau froide et dans leur poids d'eau bouillante.

Il fond à 108°, entre en ébullition à 225° et se décompose entre 238° et 250° en produisant du protoxide d'azote et de l'eau. D'après sa formule il renferme les éléments de 4 atomes d'eau et de 2 atomes de protoxide d'azote.

Quand on a soin de maintenir une température uniforme pendant cette opération, il ne se forme pas d'autres produits que ceux qui viennent d'être nommés; mais si l'on chauffe brusquement, le vase se remplit de vapeurs blanches et l'on obtient parmi les produits de la distillation du deutoxide d'azote et de l'ammoniaque libre.

Projeté dans un creuset rouge, il brûle avec une flamme jaune foncé en produisant une faible déflagration. Quand on chauffe un mélange de nitrate d'oxide d'ammonium avec un chlorure métallique, il se dégage de l'azote, du chlore, il se sublime du sel ammoniac et il reste un mélange de nitrate et de chlorure métallique. En contact avec de l'acide sulfurique anhydre, il se dépose en protoxide d'azote et eau (PELOUZE).

Le nitrate d'oxide d'ammonium forme, comme le sulfate d'oxide d'ammonium, un grand nombre de sels doubles, dont nous allons indiquer les plus importants.

Nitrate double d'ammonium et d'oxide de cobalt ammoniacal.

En sursaturant une dissolution concentrée de nitrate neutre de protoxide de cobalt avec du gaz ammoniac, on obtient, en l'exposant à l'air, où il s'effectue une absorption d'oxigène, une liqueur brune qui dépose des prismes à base carrée, bruns, à une température très basse. La combinaison se dissout dans l'ammoniaque sans en être altérée; l'eau la décompose; il se dégage de l'azote et il se précipite de l'oxide de cobalt ($C_2\,O_3$). Les cristaux deviennent rougeâtres à l'air et se ternissent (L. GMELIN).

Nitrate double de protoxide d'ammonium et de cobalt.

Une dissolution de nitrate de protoxide de cobalt contenant de l'acide nitrique libre et saturée avec de l'ammoniaque, produit, par l'évaporation, des cubes roses inaltérables à l'air, qui forment des trémies comme le sel marin.

Nitrate double d'ammonium et de nickel.

C'est un sel vert, qui cristallise confusément et qui est soluble dans 3 parties d'eau froide (TUPPUTI).

Nitrate double d'ammonium et d'oxide de nickel ammoniacal.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O,\,N_2\,O_5 + Ad\,H_2\,Ni\,O$.

Une dissolution concentrée de nitrate de nickel dans l'ammoniaque, produit des cristaux octaédriques d'un beau bleu saphir et transparents, quand on l'expose à une température très basse; ils sont très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et se décomposent par la chaleur ou à l'air, en laissant une combinaison basique et en perdant de l'ammoniaque (ERDMANN).

Nitrate double d'ammonium et d'étain.

Le nitrate d'ammoniaque augmente beaucoup la solubilité de l'oxide d'étain dans l'acide nitrique. Une dissolution d'hydrate d'oxide d'étain dans l'acide nitrique, abandonne l'hydrate d'oxide

d'étain à une très faible chaleur, et l'oxide perd sa solubilité dans l'acide; il s'y redissout cependant aisément quand on l'a fait digérer préalablement avec de l'ammoniaque. Si la dissolution contient du nitrate d'ammoniaque, elle est inaltérable à l'air; n'en contient-elle pas, elle abandonne l'oxide quand on l'étend d'eau. Ce précipité se redissout dans le nitrate d'ammoniaque (BERZÉLIUS).

Nitrate double d'ammonium et de protoxide de mercure.

Sa formule est : $AdH_4O, N_2O_5 + Hg_2O, N_2O_5$.

Ce sel double est très soluble et cristallise en prismes transparents.

Nitrate de protoxide de mercure ammoniacal.

Sa formule, d'après KANE, est : $AdH_2, Hg_2O + N_2O_5, Hg_2O$.

C'est le mercure soluble d'Hahnemann.

En versant peu à peu de l'ammoniaque étendue dans une dissolution de nitrate de mercure pur, il y a d'abord un précipité noir; plus tard il est gris, et, à la fin, il est parfaitement blanc. En filtrant la liqueur au moment où le précipité commence à devenir blanc, on obtient le précipité blanc à l'état de pureté en y ajoutant encore de l'ammoniaque.

Il y a un grand nombre de procédés pour préparer le précipité noir, employé en médecine sous le nom de *mercure soluble d'Hahnemann*. Le but à remplir est d'obtenir un précipité d'un beau noir velouté.

Pour réussir complétement dans cette opération, il faut d'abord se procurer du nitrate de protoxide de mercure cristallisé qui ne contienne point de deutoxide libre. On dissout les cristaux dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique étendu, sans cela le précipité deviendrait gris, quand même la liqueur ne contiendrait pas d'oxide libre (SOUBEIRAN, STEIN). On étend la dissolution avec 12 à 16 parties d'eau; de même l'ammoniaque doit être étendue avec 6 à 8 parties d'eau. On verse ensuite l'ammoniaque rapidement sous forme d'un jet continu et en agitant.

Sur 4 parties de mercure dissous, il faut prendre 3 parties d'ammoniaque.

A. MONHEIM a proposé le procédé suivant, reconnu pour un des meilleurs. On traite 3 onces de mercure avec 4 onces d'acide nitrique de 1,28 étendu de 6 onces d'eau à une chaleur toujours croissante, jusqu'à ce que 2 onces de mercure à peu près soient dissoutes; on étend la dissolution avec 1 livre d'eau distillée, et on filtre rapidement; on ajoute tout de suite 4 livres d'eau à la la liqueur filtrée, et 1 $^{1}/_{2}$ once d'ammoniaque de 0,95 étendue de 8 onces d'eau distillée, en remuant continuellement. Si une petite quantité de liqueur prise pour essai produit encore un précipité noir avec l'ammoniaque, ce qui ne doit pas arriver quand on a opéré avec exactitude, il faut rajouter une quantité proportionnée d'ammoniaque, décanter aussi vite que possible la liqueur surnageante, et laver le précipité avec de l'eau distillée. On filtre, on lave le précipité noir sur le filtre, et on le fait sécher à l'air libre et dans l'obscurité. Il faut éviter de le sécher au moyen d'une chaleur artificielle, car le précipité du plus beau noir deviendrait gris.

D'après KANE, ce composé peut être envisagé comme du nitrate basique de protoxide de mercure, dans lequel 1 atome d'eau est remplacé par l'ammoniaque (l'oxide d'hydrogène par l'amide d'hydrogène). D'après G. MITSCHERLICH, il renferme 3 atomes de protoxide de mercure. Lorsque la dissolution qu'on emploie dans sa préparation renferme du nitrate de deutoxide de mercure, ou bien trop d'acide libre, il se forme du nitrate de deutoxide de mercure ammoniacal qui est blanc, et qui donne au sel noir cette couleur grise. Quand c'est l'ammoniaque qui est en excès, il arrive qu'en laissant la liqueur alcaline en contact avec le précipité, une partie du mercure est réduit à l'état métallique; il paraît sous forme de petits globules gris. Dans ce cas, une partie du protoxide de mercure se transforme en deutoxide. Une plus grande quantité de mercure est réduite à l'état métallique quand la dissolution contient de l'hyponitrite de mercure.

C'est pour cela qu'il faut éviter de verser un excès d'ammoniaque et qu'il faut séparer le précipité le plus vite que possible

de la liqueur, pour peu qu'elle soit alcaline; on obtient sans cela un produit d'une couleur fausse.

Propriétés.

Le nitrate basique de protoxide de mercure et d'ammoniaque est une poudre molle d'un noir velouté; il est insipide et insoluble dans l'eau.

Il contient souvent un peu de nitrate de deutoxide de mercure ammoniacal et du mercure métallique très divisé. D'après SOUBEIRAN, c'est un mélange de protoxide de mercure et de nitrate de protoxide de mercure ammoniacal. D'après PAGENSTECHER, ce même corps est un mélange de protoxide de mercure, de nitrate de protoxide de mercure basique, de mercure métallique très divisé et de nitrate de deutoxide de mercure ammoniacal.

Humecté avec un peu d'eau et frotté dans la main, il produit souvent de petits globules de mercure. Il se volatilise sans résidu quand on le chauffe, et se décompose en abandonnant de l'oxigène, de l'ammoniaque et de l'azote. Quand on le met en contact avec de l'acide nitrique étendu, il laisse une poudre blanche de nitrate de deutoxide de mercure ammoniacal. L'acide acétique le dissout complétement à l'aide de la chaleur, à quelques petits globules de mercure près; les alcalis fixes dégagent de l'ammoniaque, et l'acide sulfurique concentré chasse l'acide nitrique.

Les caractères de sa pureté peuvent se déduire sans peine de ses propriétés.

Quand on l'ordonne comme remède, il faut éviter les acides.

Nitrate de deutoxide de mercure ammoniacal.

Le nitrate de deutoxide de mercure produit, avec l'ammoniaque, une classe de combinaisons assez remarquables; l'ammoniaque étendue produit, dans un excès de nitrate de mercure, un précipité blanc floconneux, insoluble dans l'eau et anhydre; sa formule est $N_2\ O_5\ Ad\ H_2\ 3\ Hg\ O$. Il a de la ressemblance, dans sa composition, avec le nitrate de deutoxide de mercure basique,

en ce que dans celui-ci ($N_2 O_3$, OH_2, 3 $Hg O$) 1 atome d'eau est remplacé par 1 atome d'hydramide (ammoniaque $Ad\ H_2$) (KANE).

AMMONIAQUE ET ACIDE NITREUX.

Nitrite d'oxide d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\ H_4\ O,\ N_2\ O_3$.

On l'obtient par la double décomposition du nitrite de plomb et du sulfate d'ammonium, ou bien au moyen du nitrite d'argent et du sel ammoniac. La dissolution de nitrite d'ammonium doit être évaporée à la température ordinaire. Il cristallise en aiguilles confuses; soumis à la distillation sèche, il se décompose en azote et eau, ou bien en protoxide d'azote, eau et ammoniaque libre. D'après sa formule, il renferme les éléments de 3 atomes d'eau et de 2 équivalents d'azote, et les reproduit dans la décomposition qu'il éprouve quand on expose sa dissolution à une douce chaleur. On utilise cette décomposition pour se procurer de l'azote pur; dans ce but, on dissout un mélange de nitrite de soude ou de potasse, obtenu par la décomposition des nitrates de ces bases à la chaleur rouge, et de sel ammoniac dans l'eau, et on chauffe légèrement.

Ce sel se forme toutes les fois qu'un sel d'ammoniaque en dissolution vient en contact avec de l'acide nitreux, ainsi, par exemple, dans la décomposition de sels organiques par l'acide nitrique, dans lesquels l'acide organique est oxidé aux dépens de l'oxigène de l'acide nitrique; l'acide nitreux naissant se combine alors avec l'ammoniaque du sel organique. La formation du nitrite d'ammoniaque se reconnaît en ce que les produits gazeux de la décomposition du sel renferment de l'azote libre.

Quand on dissout, par exemple, de l'acide urique dans l'acide nitrique, il se dégage de l'azote pur et de l'acide carbonique.

Perchlorate d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\ H_4\ O + Cl_2\ O_7$.

On le prépare en saturant l'acide perchlorique avec de l'ammoniaque caustique ou du carbonate d'ammoniaque. La dissolu-

tion du sel neutre fournit des prismes transparents dont la forme primitive est le prisme rhomboïdal. Il est soluble dans 5 parties d'eau, très peu soluble dans l'alcool; la dissolution perd de l'ammoniaque par l'ébullition et devient acide. L'acide perchlorique produit un précipité dans la dissolution concentrée de ce sel en soutirant une certaine quantité d'eau (SÉRULLAS).

Chlorate d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O,\,Cl_2\,O_5$.

On l'obtient en faisant digérer dans l'eau des poids atomiques égaux de fluosilicate d'ammonium et de chlorate de potasse, à une douce chaleur. On sépare le fluosilicate de potasse en filtrant, et on évapore la liqueur à une chaleur modérée, jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Il cristallise en aiguilles incolores et déliées, très solubles dans l'eau et l'alcool; elles subliment à une température très peu supérieure à 100°, à une température plus élevée il produit un mélange de chlore gazeux et de protoxide d'azote en se décomposant. Projeté dans un creuset chauffé au rouge, il déflagre comme le nitrate d'ammonium.

Iodate d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O,\,J_2\,O_5$.

Cette combinaison cristallise en grains indistincts ou en cubes éclatants, par une évaporation très lente; elle est soluble dans 6,9 parties d'eau bouillante et 38,5 d'eau froide. A 150° elle se décompose en oxigène, azote et vapeur d'iode.

Iodate d'ammonium et de cuivre.

Sa formule est : $Ad\,H_4\,O,\,J_2\,O_5,\,Cu\,O + 2\,aq$.

C'est une poudre d'un bleu d'azur foncé, ou des cristaux prismatiques.

AMMONIAQUE ET ACIDE CARBONIQUE.

Le carbonate neutre d'oxide d'ammonium, $Ad\,H_4\,O,\,C\,O_2$, n'existe pas à l'état solide et cristallisé, mais il peut être obtenu

en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool et en combinaison avec d'autres carbonates qui renferment plus d'acide carbonique que le sel neutre. Le bicarbonate d'oxide d'ammoniaque, $Ad\,H_4\,O, 2\,CO_2 + aq.$, est la combinaison la plus stable; il forme, avec le carbonate neutre, une classe très nombreuse de combinaisons doubles.

Le quadricarbonate d'ammoniaque, $Ad\,H_4\,O, 4\,CO_2$, n'est pas connu à l'état isolé.

Il se forme une combinaison particulière, quant à sa composition, par le contact du gaz ammoniac sec avec le gaz acide carbonique sec ; je veux parler du *carbonate d'hydramide,* appelé ordinairement *carbonate neutre anhydre,* $Ad\,H_2$, CO_2.

Les deux gaz acide carbonique et ammoniac se condensent très lentement quand on les fait agir l'un sur l'autre à l'état sec, et donnent naissance à un composé cristallin qui renferme toujours 2 volumes de gaz ammoniac et 1 volume de gaz acide carbonique. On obtient le même corps en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate d'ammoniaque anhydre avec du carbonate de soude sec. Cette combinaison se dissout dans l'eau, et les propriétés de cette dissolution démontrent qu'elle renferme ses parties constituantes sans altération. Elle n'éprouve aucune modification dans le gaz chlorhydrique sec à la température ordinaire, tandis que les carbonates d'ammoniaque hydratés se décomposent dans cette circonstance; ce n'est qu'en élevant la température qu'elle en est décomposée.

L'acide sulfurique anhydre et l'acide sulfureux transforment cette combinaison en sulfate d'hydramide et bisulfite d'hydramide, en mettant l'acide carbonique en liberté et sans produire d'effervescence. L'acide sulfhydrique sec la décompose aussi à l'aide de la chaleur.

Quand on expose cette combinaison à l'action de la chaleur, une partie sublime sans altération, l'autre partie se décompose : ces deux éléments sont mis en liberté et se réunissent de nouveau, mais lentement, quand on les recueille sur le mercure (H. Rose).

1 volume de ce sel renferme, d'après Bineau et H. Rose, à la température ordinaire, $^1/_3$ volume d'acide carbonique et

$^2/_3$ volume d'ammoniaque qui se sont combinés sans condensation.

L'acétate de plomb absorbe la vapeur du carbonate d'ammoniaque et paraît former une combinaison définie (H. Rose).

Aucune opinion n'a encore été émise relativement à la classe de combinaisons à laquelle appartient le carbonate d'ammoniaque anhydre; il lui manque les éléments de 1 atome d'eau pour pouvoir être rangé parmi les sels d'ammonium, et ses propriétés l'excluent du nombre des amides.

En soumettant à la sublimation un mélange de sulfate d'ammonium ou de chlorure d'ammonium avec un carbonate alcalin à une chaleur modérée, il se dégage, d'un côté, du gaz ammoniac pur et de l'eau, et de l'autre, il sublime un sel double, bien connu sous le nom de sesquicarbonate d'ammoniaque, qui se dépose en croûtes blanches cristallines dans le col de la cornue. Il est formé par la combinaison de 1 atome de carbonate d'oxide d'ammonium neutre avec le bicarbonate anhydre, ou bien par la combinaison de 1 atome de carbonate d'hydramide avec 1 atome de bicarbonate cristallisé; nous le désignerons par Sel A.

$$\begin{array}{l} Ad\,H_4\,O + CO_2 \\ Ad\,H_4\,O + 2\,CO_2 \\ \hline \text{Sel A} = 2\,Ad\,H_4\,O + 3\,CO_2 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} Ad\,H_2 + CO_2 \\ Ad\,H_4\,O + 2\,CO_2 + aq. \end{array}$$

On voit clairement que, pour lui donner naissance, 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau, c'est-à-dire les éléments de 1 équivalent d'oxide d'ammonium, se sont séparés de 3 atomes de carbonate d'ammonium neutre. Quand on conserve ce sel dans des vases mal fermés, il perd, à la température ordinaire, les éléments du carbonate anhydre, et se transforme en bicarbonate, $Ad\ H_4\ O,\ CO_2 + aq$. La même décomposition s'effectue dans le vide.

Lorsqu'on lave ce sel avec de petites quantités d'eau froide, le carbonate neutre se dissout et il reste du bicarbonate qui forme un squelette de cristaux grenus.

Soumis à la distillation sèche, il se décompose en acide carbonique qui se dégage le premier, et deux produits bien distincts par leur composition et leur volatilité et qui subliment.

Le sel le moins volatil, c'est-à-dire celui qui s'est condensé le plus près du foyer, est une combinaison de 3 atomes de carbonate d'ammonium avec 1 atome de bicarbonate d'ammonium (Sel B).

$$\begin{array}{r} 3\, Ad\, H_4\, O + 3\, CO_2 \\ Ad\, H_4\, O + 2\, CO_2 \\ \hline \text{Sel B} = 4\, Ad\, H_4\, O + 5\, CO_2 \end{array}$$

2 atomes du sel A, en perdant 1 atome d'acide carbonique, s'échangent en sel B.

Le sel le plus volatil, celui qui s'est condensé le plus loin du foyer, est une combinaison de 2 atomes de carbonate d'ammoniaque anhydre avec 1 atome d'eau, ou bien de 1 atome de carbonate d'ammonium avec 1 atome de carbonate d'hydramide (Sel C).

$$\text{Sel C} = Ad\, H_4\, O, CO_2 + Ad\, H_2\, CO_2\,;$$

Le sel A (sesquicarbonate), donne naissance à ce sel en perdant 1 atome d'acide carbonique et 1 atome d'eau.

La décomposition du sesquicarbonate s'opère au commencement de la distillation avant que le sel fonde; peu à peu il devient liquide, et si on le laisse refroidir à cette époque, il se dépose de longues tables hexagones qui s'effleurissent à l'air en perdant de l'eau. C'est le sel A (sesquicarbonate), combiné avec 3 atomes d'eau.

$$2\, Ad\, H_4\, O, 3\, Co_2, 3\, aq.$$

L'eau mère, d'où se sont déposés ces cristaux, contient du carbonate neutre d'ammoniaque en dissolution.

Le sel B présente des phénomènes de décomposition analogues quand on le soumet à l'action de la chaleur; il se volatilise du sel C différents autres carbonates de composition variable, et de l'acide carbonique. En interrompant la distillation et laissant refroidir, au moment où le contenu de la cornue est devenu parfaitement liquide, on obtient par le refroidissement une masse cristalline qu'on peut séparer du liquide qui l'imprègne en la pressant entre des doubles de papier joseph. C'est le sel B com-

biné à 8 atomes d'eau de cristallisation (Sel D). En continuant d'autre part la distillation, et en recueillant le produit solide de la distillation, on obtient aussi un sel d'une composition constante, c'est le sel B, plus 1 atome d'eau de cristallisation (Sel E).

Sel D. $4\ Ad\ H_4\ O,\ 5\ CO_2,\ 8\ aq.$
Sel E. $4\ Ad\ H_4\ O,\ 5\ CO_2,\ \ aq.$

Par la distillation du sel E, on obtient du bicarbonate d'ammoniaque avec 2 atomes d'eau de cristallisation (Sel F).

Sel F. $Ad\ H_4\ O,\ 2\ CO_2 + 2\ aq.$

En soumettant ce nouveau sel à l'action de la chaleur, il perd $^1/_8$ de l'acide carbonique qu'il contient et se transforme en un nouveau sel (Sel G).

Sel G. $4\ Ad\ H_4\ O,\ 7\ CO_2 + 8\ aq.$

En faisant évaporer dans le vide une dissolution de sesquicarbonate d'ammoniaque à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré, l'ammoniaque du carbonate neutre qui se dégage est absorbée par l'acide sulfurique, tandis que l'acide carbonique resté dans la cloche se combine peu à peu avec le bicarbonate; il se forme des croûtes cristallines qui renferment 9 équivalents d'acide carbonique sur 4 équivalents d'ammoniaque. L'analyse a conduit à la formule :

$$4\ Ad\ H_4\ O,\ 9\ CO_2,\ 5\ aq.$$

Il est très probable qu'il est formé de 1 atome de quadricarbonate d'ammonium combiné avec 2 atomes de bicarbonate et 1 atome de carbonate neutre d'ammonium.

Tout ce que nous disons sur les transformations qu'éprouvent les carbonates d'ammoniaque, est tiré du mémoire de H. Rose.

Tous les carbonates d'ammoniaque dont il a été question jusqu'à présent, se décomposent très facilement lorsqu'on chauffe leurs dissolutions dans l'eau; l'acide carbonique se dégage en grosses bulles, et le liquide, à une certaine époque, contient du carbonate neutre qui se volatilise avant qu'il ait atteint la température de l'eau bouillante; il ne reste à la fin que de l'eau pure.

En distillant le sesquicarbonate humecté d'alcool à 90 centièmes, il se dégage aussi de l'acide carbonique, et il sublime du carbonate neutre cristallisé, qui ne peut cependant être desséché sans perdre de l'ammoniaque.

Tous les carbonates d'ammoniaque qui renferment moins d'ammoniaque que le bicarbonate, fournissent du bicarbonate par le refroidissement de leurs dissolutions concentrées dans l'eau chaude.

La distillation de matières animales bien sèches, de cornes de cerf, etc., fournit un produit solide qui renferme principalement le sel C mentionné plus haut ($2 \{ Ad\, H_2, CO_2 \} + aq.$). On l'obtient ordinairement très impur par la première distillation; il est d'une couleur brune qu'il perd par des sublimations subséquentes avec de la craie et du charbon végétal. Il se distingue des autres carbonates d'ammoniaque ordinaires, en ce qu'il se dissout dans l'alcool en ne laissant qu'un faible résidu de bicarbonate.

Ce sel, connu sous le nom de *sal volatile cornu cervi,* était jadis exclusivement employé en pharmacie : maintenant il est remplacé par le sesquicarbonate.

Sesquicarbonate d'ammonium.

On doit envisager le sel appelé vulgairement sesquicarbonate d'ammoniaque, comme un sel double formé de 1 atome de carbonate neutre d'oxide d'ammonium et de 1 atome de bicarbonate d'oxide d'ammonium. On le connaît dans deux états différents d'hydratation. Sa formule est :

(A.) $2\, Ad\, H_4\, O, 3\, CO_2$ ou $Ad\, H_4\, O, CO_2 + Ad\, H_4\, O + 2CO_2$

2 équiv. d'oxide d'ammonium.	2 équiv. d'ammq.	428,94	—	28,92
	2 équiv. d'eau.	224,96	—	15,17
	3 éq. d'oxide carb.	829,32	—	55,91
1 at. du sesquicarbonate sublimé.		1483,22	—	100,00

(B.) $Ad\, H_4\, O, 3\, CO_2 + 3\, aq.$

2 équiv. d'oxide d'ammonium.	2 équiv. d'ammq.	428,94	—	23,56
	2 équiv. d'eau.	224,96	} —	30,89
	3 éq. d'eau de crist.	337,44		
	3 éq. d'oxide carb.	829,32	—	45,55
1 at. de sesquicarb. cristallisé dans l'eau.		1820,66	—	100,00

Préparation.

On l'obtient en soumettant à la distillation dans des vases en fonte, 8 parties de sulfate d'oxide d'ammonium ou de sel ammoniac, avec 10 parties de carbonate de chaux. Les produits volatils se recueillent ordinairement dans des condensateurs en plomb qu'on refroidit par un filet d'eau froide. Lorsqu'on s'est servi de matériaux impurs dans cette opération, on obtient un produit coloré qu'on doit soumettre à une seconde sublimation, qui ne s'effectue jamais sans changer la composition du produit et sans faire éprouver une perte considérable.

Propriétés.

Par la sublimation on l'obtient en masses cristallines demi-transparentes et fibreuses, qui possèdent une forte odeur d'ammoniaque. Il a une réaction et une saveur alcaline et se dissout facilement dans l'eau. En exposant une dissolution concentrée dans l'eau, à une température de 0°, on obtient de gros cristaux transparents qui sont des octaèdres à base rhombe.

En chauffant une quantité un peu considérable de ce sel sec dans une cornue, il arrive un moment où il est complétement liquide ; si on le laisse refroidir à cette époque, on obtient des cristaux de sesquicarbonate, renfermant 3 atomes d'eau de cristallisation.

Le changement qu'il éprouve par l'action de la chaleur et par l'eau bouillante, ont été décrits précédemment.

On rencontre souvent dans le commerce, sous le nom de sesquicarbonate d'ammoniaque, un sel qui renferme jusqu'à 30 pour cent d'ammoniaque et 51 pour cent d'oxide carbonique ; il correspond à la formule :

$$4\,\mathrm{A}d\,\mathrm{H}_4\,\mathrm{O},\ 5\,\mathrm{CO}_2,\ aq.$$

Ce sel n'est autre chose que le sesquicarbonate, qui, ayant été soumis à une seconde sublimation, a perdu par cette opération $^1/_6$ de son acide carbonique ; par une troisième et quatrième distillations sèches, il éprouve de nouveaux changements de composition.

Le sesquicarbonate d'ammonium doit se volatiliser par la cha-

leur sans laisser de résidu; neutralisé préalablement avec de l'acide nitrique, il ne doit pas produire de précipité par le nitrate d'argent, un précipité caillebоté indiquerait la présence de sel ammoniac. Si le sesquicarbonate contenait de l'hyposulfite d'ammonium, ce précipité deviendrait noir par la chaleur. Le sel du commerce contient souvent du plomb ou du cuivre.

Bicarbonate d'ammonium.

Ce sel existe à trois états différents d'hydratation. Le bicarbonate ordinaire renferme 1 atome d'eau de cristallisation (α), $AdH_4O, 2CO_2, aq$. Un second contient 2 atomes d'eau (β), $AdH_4O, 2CO_2, 2aq$. Un troisième, qu'on peut regarder comme une combinaison de ces deux-là, renferme sur 2 atomes de bicarbonate d'oxide d'ammonium, 3 atomes d'eau, $2AdH_4O, 4CO_2, 3aq$.

Bicarbonate α ($AdH_4O, 2CO_2, aq$.). Le meilleur procédé pour se procurer cette combinaison, consiste à laver du sesquicarbonate pulvérisé avec de l'alcool à 85 pour cent, qui dissout du carbonate neutre en laissant un résidu de bicarbonate qui y est très peu soluble. On peut employer aussi de l'eau froide, mais on perd des quantités considérables de bicarbonate qui se dissolvent. Il se produit dans une foule de circonstances par la décomposition de ses sels doubles. Ce sel est isomorphe avec le bicarbonate de potasse; il possède la même forme cristalline et une composition analogue. Il se dissout dans huit parties d'eau froide et ne peut être dissous dans l'eau chaude sans perdre de l'acide carbonique. A l'état sec, il se volatilise à l'air sans perdre sa transparence, en répandant une faible odeur d'ammoniaque : sa dissolution aqueuse verdit légèrement le sirop de violettes.

Bicarbonate β ($AdH_4O, 2CO_2, 2aq$.). Ce sel est un produit de la distillation du sel E ($4AdH_4O, 5CO_2, aq$.).

Bicarbonate α, β ($2AdH_4O, 4CO_2, 3aq$.). En versant sur du sesquicarbonate d'ammoniaque de l'eau bouillante, en quantité suffisante pour le dissoudre, et en bouchant immédiatement après le vase dans lequel la dissolution s'opère, pour empêcher l'acide carbonique de se dégager, on obtient, par le refroidissement de ce liquide, des cristaux larges et transparents : ce sont des prismes

dérivés d'un octaèdre à base rhombe. Ce sel renferme 20,45 d'ammoniaque, 52,73 d'acide carbonique et 26,82 d'eau.

Carbonate double d'ammonium et de magnésie.

Un mélange de 2 à 3 parties de sesquicarbonate d'ammonium et de 1 partie de sulfate de magnésie, dépose, au bout de quelque temps, des cristaux rhomboédriques transparents; d'après GUIBOURT, ils laissent après la calcination un résidu de 15,625 pour cent de magnésie, tandis que l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau se volatilisent; ils sont insolubles dans le carbonate d'ammonium, et se dissolvent dans l'eau chaude sans se décomposer; la dissolution se trouble quand on continue à chauffer.

D'après BUCHHOLZ, l'eau les décompose en séparant de la magnésie.

Carbonate double d'ammonium et de zinc.

La limaille de zinc et l'oxide de zinc se dissolvent facilement dans le carbonate d'ammonium et produisent une liqueur qui abandonne des cristaux blancs et soyeux par l'évaporation; l'eau trouble la dissolution concentrée du sel double (LASSONNE).

Carbonate double d'ammonium et d'urane.

Un précipité récent de carbonate d'urane se dissout avec facilité dans le carbonate d'ammonium; cette dissolution dépose par l'évaporation des cristaux jaunes qui ne se redissolvent que dans un grand excès d'ammoniaque (BERZÉLIUS).

L'ébullition précipite de la dissolution du sel double une poudre d'un jaune pâle, qui abandonne du carbonate d'ammoniaque et de l'azote quand on la chauffe.

Carbonate double d'ammonium et de cobalt.

Le carbonate de cobalt se dissout dans le carbonate d'ammoniaque en produisant une liqueur d'une belle couleur cramoisie : l'eau ne produit pas de précipité dans cette dissolution; après quelque temps de repos, elle dépose de petits cristaux rouges.

Carbonate double d'ammonium et de nickel.

En exposant à l'air une dissolution d'hydrate d'oxide de nickel

dans de l'ammoniaque caustique, il se forme peu à peu des flocons vert pâle et insolubles, qui contiennent de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'oxide de nickel et de l'eau.

AMMONIAQUE ET ACIDE PHOSPHORIQUE.

Phosphate d'ammonium.

L'ammoniaque forme, avec l'acide phosphorique, deux sels d'une composition constante.

1° La formule du premier, appelé ordinairement sel acide, est :

$$P_2\,O_5 + \left.\begin{matrix} Ad\,H_4\,O \\ 2\,H_2\,O \end{matrix}\right\} + aq.$$

Il renferme 1 atome d'acide phosphorique, 1 équivalent d'ammoniaque, 2 équivalents d'eau qui remplacent 2 équivalents de base, et 1 équivalent d'eau de cristallisation.

On obtient cette combinaison en versant de l'acide phosphorique dans une dissolution d'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que la liqueur rougisse fortement le tournesol et ne précipite plus les sels de baryte. Les cristaux sont solubles dans 5 parties d'eau froide, leur dissolution possède une réaction acide; l'eau chaude les dissout en plus grande quantité. En le fondant à la chaleur rouge, l'eau et l'ammoniaque s'échappent, et il reste de l'acide métaphosphorique qui retient encore un peu d'ammoniaque; pour chasser toute l'ammoniaque, on n'a qu'à ajouter un peu d'acide nitrique et refondre le résidu obtenu.

2° En sursaturant une dissolution du sel précédent avec de l'ammoniaque, on obtient par l'évaporation un second phosphate d'ammonium dont la composition est exprimée par la formule :

$$P_2\,O_5 + \begin{matrix} 2\,Ad\,H_4\,O \\ H_2\,O \end{matrix}$$

et qui ne contient, par conséquent, point d'eau de cristallisation. Le sel cristallisé possède une réaction alcaline; exposé à l'air ou à la chaleur, il perd de l'ammoniaque et devient acide. Les cristaux sont solubles dans 4 parties d'eau, et se comportent à la chaleur comme le sel précédent.

Il est très probable qu'il existe une combinaison d'acide

phosphorique et de 3 équivalents d'oxide d'ammonium. Quand on dirige un courant de gaz ammoniac dans une dissolution saturée du sel précédent, jusqu'à refus complet, la liqueur se prend en une bouillie formée de petits cristaux qui ne peuvent pas être séchés sans se décomposer (perdre de l'ammoniaque).

GAY LUSSAC a proposé de plonger des étoffes dans des dissolutions de phosphates ammoniacaux pour les rendre incombustibles.

Phosphite et hypophosphite d'ammonium.

Ces deux sels cristallisent difficilement, et sont déliquescents ; leur composition est encore inconnue.

Phosphate double d'ammonium et de soude.

Sa formule est : $P_2O_5 + \left\{ \begin{array}{c} NaO \\ Ad\,H_4O \\ H_2O \end{array} \right\} + 8\,aq.$

Sel mycrocosmique. Il constitue un des éléments de l'urine de l'homme, d'où il se dépose en gros cristaux en exposant l'urine concentrée à un grand froid.

On le prépare en dissolvant dans l'eau cinq parties de phosphate de soude cristallisé $P_2O_5 + 2\,\begin{array}{c} NaO \\ H_2O \end{array}$ et deux parties de phosphate d'ammoniaque correspondant ; on l'évapore pour le faire cristalliser, et on remplace au fur et à mesure l'ammoniaque qui s'échappe.

On peut aussi l'obtenir par la double décomposition de 6 parties de phosphate de soude avec 1 partie de sel ammoniac.

Ce sont de gros cristaux transparents qui tombent en efflorescence à l'air, en perdant de l'eau et de l'ammoniaque. Ils laissent après la calcination du métaphosphate de soude.

Phosphate double de lithine et d'ammonium.

Ce sel se précipite en petits grains cristallins, quand on mélange une dissolution de sel de lithine avec du phosphate d'ammoniaque et qu'on évapore. Il faut avoir soin qu'il y ait dans la liqueur un petit excès d'ammoniaque libre, car un excès d'acide

empêche la formation du sel double, et la dissolution devient facilement acide par l'évaporation.

Ce sel ressemble au phosphate double de magnésie et d'ammonium, mais il s'en distingue par les réactions qu'il présente au chalumeau. Le sel de magnésie humecté de nitrate de cobalt se colore en rouge, tandis que celui de lithine prend une teinte bleue.

Phosphate double d'ammonium et de magnésie.

Formule : $P_2\,O_5 + \left\{\begin{matrix} 2\,Mg\,O \\ N_2\,H_2\,O \end{matrix}\right\} + 12\,aq.$ (GRAHAM).

Il se forme toutes les fois qu'on traite un sel de magnésie par un phosphate soluble, auquel on a ajouté un sel d'ammoniaque ou de l'ammoniaque libre. C'est un précipité blanc, grenu, soluble en petite quantité dans l'eau pure, mais insoluble dans les dissolutions d'où il a été précipité. Séché à 18°, il renferme 13 atomes d'eau, dont 1 atome est combiné avec l'ammoniaque et forme avec ce dernier de l'oxide d'ammonium. A 100° il perd 10 atomes d'eau. Lorsqu'à partir de cette température on le porte rapidement à la chaleur rouge, il présente un phénomène d'ignition semblable à la combustion de l'amadou, en laissant un résidu de pyrophosphate de magnésie, $pP_2\,O_5 + 2\,Mg\,O$, qui contient 36,6 pour cent de magnésie (GRAHAM).

L'insolubilité de ce sel sert à reconnaître la présence de la magnésie dans les dissolutions, d'où l'on a séparé d'abord tous les métaux qui sont précipités par l'acide phosphorique; on peut également en tirer parti pour déterminer la magnésie quantitativement. Cependant comme ce sel est un peu soluble dans l'eau pure, il ne faut pas trop prolonger les lavages. Pour précipiter toute la magnésie, il est indispensable d'employer un excès du réactif; lorsqu'elle est en très petite quantité, le précipité ne se forme pas tout de suite, mais seulement au bout de quelque temps. En frottant avec une baguette de verre les parois du vase qui contient le mélange, le sel double se dépose immédiatement sur les parties frottées, en donnant naissance à des raies blanches (WOLLASTON).

Ce sel se trouve tout formé dans la graine des différentes espèces de blés; il se dépose dans l'urine humaine qui entre en putréfaction; de même il constitue la partie essentielle des calculs urinaires du cochon et des concrétions qui se trouvent dans le cœcum du cheval. En ajoutant de l'ammoniaque à de la bière fraîche, on obtient également une grande quantité de ce sel.

Phosphate double d'ammonium et de fer.

$$\text{Formule : } P_2O_5 + \left\{ \begin{matrix} 2\,FeO \\ AdH_4O \end{matrix} \right\} + 2\,aq. \text{ (OTTO, GRAHAM).}$$

On se procure ce composé en ajoutant un sel de protoxide de fer pur à du phosphate de soude, et exposant ce mélange à un endroit chaud dans un vase fermé, après y avoir versé un petit excès d'ammoniaque. La bouillie blanche qui s'est produite ne tarde pas à prendre une consistance cristalline.

Séché à la température ordinaire, il présente de petites lames très minces, micacées, verdâtres, d'un éclat métallique; quand on le chauffe, il perd de l'eau et de l'ammoniaque; il reste du phosphate de protoxide de fer, qui, par l'action prolongée de la chaleur, passe à l'état de peroxide. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool, très soluble dans les acides (OTTO).

Phosphate double d'ammonium et de manganèse.

$$\text{Formule : } P_2O_5 + \left\{ \begin{matrix} 2\,MnO \\ N_2\,H_8\,O \end{matrix} \right\} + 2\,aq.$$

On l'obtient en faisant bouillir une dissolution acide de protochlorure de manganèse avec du phosphate de soude mélangé d'un excès d'ammoniaque, et laissant refroidir lentement dans un flacon bouché.

Il cristallise en paillettes rose clair, douées d'un bel éclat nacré. Les carbonates alcalins ne le décomposent pas.

Pyrophosphate double de manganèse, de soude et d'ammonium.

$$\text{Formule : } 2\,pP_2O_5 + \left\{ \begin{matrix} 2\,MnO \\ NaO \\ Ad\,H_4O \end{matrix} \right\} + 6\,aq.$$

On le prépare en traitant un mélange de pyrophosphate de soude neutre et de protochlorure de manganèse par un excès d'ammoniaque, et en abandonnant le tout dans un flacon bouché à un endroit chaud.

C'est une poudre rosée et cristalline, insoluble dans l'eau et l'alcool, et aisément soluble dans les acides (OTTO).

Métaphosphate double d'ammonium et de magnésie.

L'acide phosphorique fortement calciné, et saturé à froid avec de l'ammoniaque, produit un précipité dans les sels de magnésie; ce précipité devient gluant et résineux par la chaleur et se convertit en une masse vitreuse en séchant.

D'après l'analyse de WACH, c'est une combinaison de métaphosphate double de magnésie et d'ammoniaque, avec du pyrophosphate de magnésie et de l'eau.

$$\left.\begin{array}{l} 2\,mP_2O_5 + MgO,\, AdH_4O \\ pP_2O_5 + 2\,MgO \end{array}\right\} + 8\,aq.$$

Arséniate d'ammonium.

L'acide arsénique forme avec l'ammoniaque une classe de sels, qui ont la même forme, la même composition et les mêmes propriétés que les phosphates correspondants.

Arsénite d'ammonium.

L'acide arsénieux est plus soluble dans l'ammoniaque que dans l'eau pure; l'acide arsénieux qui cristallise de cette dissolution ne contient point d'ammoniaque.

Borate d'ammonium.

La matière première qui se trouve dans le commerce sous le nom d'acide borique naturel, renferme du borate acide d'ammonium. L'acide borique pur se combine en trois proportions différentes avec l'ammoniaque, d'après BERZÉLIUS.

Le borate acide s'obtient par la cristallisation d'une dissolution neutre d'acide borique dans l'ammoniaque; *le borate neutre* cristallise de la même dissolution quand il y a un grand excès d'am-

moniaque. On obtient un sel basique en saturant l'acide borique cristallisé avec du gaz ammoniac sec.

Chromate d'ammonium.

Sa formule est : $Cr\,O_3 + Ad\,H_4\,O + aq.$

Il cristallise en prismes citron assez solubles dans l'eau ; ils ont une réaction alcaline et possèdent la même forme que le sulfate d'ammonium. Par la calcination il laisse un résidu d'oxide de chrome pur ; quand on chauffe brusquement il y a production de lumière.

En évaporant sa dissolution et ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique libre, on obtient par la cristallisation des lames orange de bichromate d'ammonium.

Permanganate d'ammonium.

Sa formule est : $Mn_2\,O_7,\,Ad\,H_4\,O + aq.$

On l'obtient par double décomposition du permanganate de potasse avec du fluosilicate d'ammonium ; la liqueur possède une couleur pourpre foncée et dépose des cristaux de même couleur par l'évaporation ; ils ont la même forme et probablement aussi une composition analogue au perchlorate d'ammonium.

Antimoniate d'ammonium.

L'ammoniaque dissout l'acide antimonique hydraté, et produit une dissolution qui abandonne par la chaleur une poudre blanche d'antimoniate acide d'ammonium ; cette poudre rougit le tournesol et perd toute l'ammoniaque qu'elle contient quand on la chauffe.

Tungstate d'ammonium.

La formule du sel acide est : $2\,W\,O_3,\,Ad\,H_4\,O + aq.$

Combiné à l'eau il cristallise en aiguilles carrées ou en petites écailles qui ont une saveur métallique amère très âcre. Il se décompose par la chaleur en abandonnant de l'eau, de l'ammoniaque et de l'azote ; il reste un résidu bleu d'oxide de tungstène.

Il est très peu soluble dans l'eau.

Molybdate d'ammonium.

Formule : $Mo\,O_3, Ad\,H_4\,O$.

La dissolution d'acide molybdique dans l'ammoniaque, fournit par l'évaporation des prismes droits d'une saveur métallique, amère et astringente ; ces cristaux se dissolvent dans 3 parties d'eau, et donnent par la calcination un résidu d'oxide brun.

Le molybdate acide cristallise en prismes rhomboïdaux transparents, à double réfraction, et d'un éclat nacré bleu verdâtre ; porphyrisés, ils sont tout à fait blancs. Après la calcination ils laissent une poudre gris de cendre.

Vanadate d'ammonium.

Formule : $VO_3, Ad\,H_4\,O$.

L'acide vanadique, en se dissolvant dans l'ammoniaque caustique, produit une liqueur jaune brunâtre de bivanadate d'ammonium, qui, traitée par un excès d'ammoniaque et abandonnée à elle-même, dépose des cristaux jaunes. En faisant bouillir la dissolution avant de la laisser s'évaporer, elle se décolore en donnant des cristaux blancs, qui possèdent la même composition que le sel jaune (BERZÉLIUS).

Sélénite d'ammonium.

Formule : $Se\,O_2, Ad\,H_4\,O$.

L'acide sélénieux forme trois combinaisons avec l'ammoniaque : *Le sel neutre* s'obtient quand on emploie un excès d'ammoniaque ; il cristallise en prismes ou en tables obliques à base carrée ; quand on le chauffe il se boursouffle et se décompose en eau, ammoniaque, sélénium, et quadrosélénite d'ammonium qui se sublime. Par l'évaporation spontanée du sel neutre, il se dégage de l'ammoniaque et l'on obtient le *bisélénite d'ammonium* en aiguilles, inaltérables à l'air. En évaporant la dissolution de ce dernier à l'aide de la chaleur, on obtient le *quadrosélénite d'ammonium* en cristaux déliquescents.

COMBINAISONS D'AMIDES.

A cette classe de corps, signalée le premier par DUMAS, appartiennent un certain nombre de combinaisons, qui renferment de l'amide et un métal ou un radical composé.

Les combinaisons d'amides s'obtiennent en général par la décomposition que l'ammoniaque éprouve par certains métaux (amide de potassium, de sodium), par des chlorures (amide de benzoïle, de mercure), par des oxides (amides de mercure), ou par des oxacides anhydres (succinamide).

Il est très probable que plusieurs combinaisons organiques azotées renferment de l'amide, et que la benzamide, par exemple, est un des éléments de l'acide hippurique qui se trouve dans l'urine des mammifères herbivores.

Celles d'entre ces combinaisons qui ne renferment que 1 équivalent d'amide, se distinguent particulièrement en ce qu'elles ne possèdent ni les propriétés des bases ni celles des acides, et se décomposent par la présence de l'eau seule ou par l'action simultanée des acides ou des alcalis et de l'eau, en sels ammoniacaux, formés aux dépens des éléments de l'eau et de ceux de l'amide.

Voici quelques exemples de ce genre de décomposition :

Oxamide : C_2O_2, Ad		Benzamide : Bz, Ad
Eau : $O \quad H_2$		Eau : $O \quad H_2$
$\underbrace{C_2O_3}, \underbrace{AdH_2}$		$\underbrace{BzO}, \underbrace{AdH_2}$
Acide oxaliq. Ammoniaq.		Acide benzoïque. Ammoniaq.

La constitution des amides que nous venons de citer n'est pas douteuse, parce que l'oxamide et la benzamide ne renferment que la quantité d'hydrogène qui appartient à l'amide seule, ou à l'amide et au radical de la combinaison ; cependant il existe une série de combinaisons qui se forment à peu près dans les mêmes circonstances que l'oxamide, et jouent le rôle d'amides dans plusieurs cas, mais auxquelles on ne peut pas assigner, avec autant de certitude, le même mode de composition.

C'est à cette dernière classe qu'appartiennent les combinai-

sons de l'acide sulfurique anhydre et de l'acide sulfureux anhydre avec le gaz ammoniac et aussi celle de l'asparagine.

Dans la formation de l'oxamide, par exemple, par l'éther oxalique et l'ammoniaque, l'acide oxalique se décompose avec l'ammoniaque; il se forme de l'oxamide et de l'eau: cette dernière se combine avec l'éther et produit de l'alcool.

Mais quand les acides sulfurique et sulfureux se combinent avec l'ammoniaque, tous les éléments restent dans la nouvelle combinaison. Ils renferment par conséquent et les éléments de l'acide anhydre et les éléments de l'ammoniaque : néanmoins l'acide ne peut être remplacé par d'autres acides que lentement, et l'ammoniaque ne peut être remplacée qu'en partie par d'autres bases. Ce ne sont donc pas des sels.

On ne peut pas non plus les compter au nombre des amides avec une certitude parfaite, surtout parce qu'il paraît, d'après H. Rose, que l'acide sulfureux peut être transporté, dans le même état qu'il est contenu dans ces combinaisons, sur d'autres bases, sans perdre les propriétés qu'il possédait dans sa combinaison avec l'ammoniaque.

C'est pour ces différentes raisons que nous décrivons ces combinaisons dans un chapitre particulier.

Plusieurs oxides métalliques forment, par leur contact immédiat avec l'ammoniaque, des combinaisons qui se distinguent des combinaisons analogues par la facilité avec laquelle elles détonnent par le frottement ou par la chaleur. Dans ce nombre se rangent surtout les oxides des métaux qui retiennent leur oxigène avec très peu d'affinité, tels que ceux d'or, d'argent, de platine et d'osmium. Peut-être l'ammoniaque se décompose-t-elle avec ces oxides en eau et une combinaison d'amide; mais cette supposition n'est soutenue que par de faibles appuis, car elle n'explique pas mieux leur propriété explosive, que lorsqu'on suppose qu'elle provient d'une réduction de l'oxide métallique au moment de l'explosion; de plus, l'analyse du fulminate d'or, par exemple, démontre clairement qu'il renferme tous les éléments de l'oxide, et tous ceux de l'ammoniaque, avec laquelle cet oxide est combiné.

L'on a en outre essayé d'envisager le chlorure d'azote et le

bromure d'azote comme des amides; mais l'existence du sulfure et phosphure d'azote et la décomposition que le cuivre métallique fait éprouver au chlorure d'azote, en chlorure de cuivre et azote libre, sans formation d'ammoniaque, observation due à DULONG, paraissent être des preuves suffisantes pour lever tous les doutes sur la nature de ces combinaisons.

L'iodure d'azote, seul, paraît faire une exception, car il produit par sa détonnation non-seulement de l'iode et de l'azote, mais de l'ammoniaque libre et de l'iodure d'ammonium. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique renferme de l'ammoniaque et du chlorure d'iode; il se dissout aussi dans le cyanure de potassium, en donnant naissance à de l'iodure de potassium, de l'iodure de cyanogène et de l'ammoniaque libre, sans dégagement d'azote.

Amide de potassium.

Sa formule est : Ad K.

1 éq. d'amide	2 at. d'azote	177,040	201,999
	4 at. d'hydrogène	24,959	
	1 at. de potassium		489,920
	1 at. d'amide de potassium		691,919

La découverte de ce corps est due à GAY LUSSAC et THÉNARD.

Quand on chauffe du potassium dans un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à ce qu'il entre en fusion, il y a une vive effervescence, et sa surface se recouvre d'un liquide vert olive qui s'étend sur les parois du vase; dès que le métal a perdu son éclat métallique blanc d'argent, il reste un liquide jaunâtre et transparent, qui se prend en masse cristalline formée de grandes lames satinées d'un blanc grisâtre.

GAY-LUSSAC et THÉNARD ont démontré que le potassium sépare de l'ammoniaque autant d'hydrogène, dans cette opération, qu'il en dégage par son contact avec l'eau; ils remarquèrent en outre que l'amide de potassium, en contact avec l'eau, se décompose en oxide de potassium et ammoniaque sans dégagement de gaz et sans formation d'autres produits.

Cette combinaison renferme par conséquent 1 équivalent de potassium et 1 équivalent d'amide (=une combinaison de 1 équivalent d'azote et 2 équivalents d'hydrogène), qui doit être l'équivalent de la quantité d'oxigène qui se combine avec le potassium pour former l'oxide de potassium.

L'amide de potassium renferme des proportions différentes d'amide et de potassium, suivant la température à laquelle elle a été exposée; fondue à une haute température, elle contient 1 atome d'amide sur 2 atomes de potassium, tandis que lorsqu'elle a été fondue à une basse température, elle contient 1 atome d'amide sur 1 atome de potassium. Avant la chaleur rouge, elle devient noire verdâtre, perd sa fusibilité et dégage de l'ammoniaque, de l'azote et de l'hydrogène; les volumes des deux derniers sont entre eux comme 3 est à 1; à la chaleur rouge, elle dégage de l'hydrogène et de l'azote dans le rapport de 2 à 1.

Chauffée avec des métaux très fusibles, elle abandonne de l'ammoniaque, de l'azote, des traces d'hydrogène; il reste un alliage de potassium.

Elle brûle dans l'oxigène avec dégagement de chaleur et de lumière; fondue dans un courant de gaz cyanogène, elle forme du cyanure de potassium, et abandonne de l'azote et de l'ammoniaque; fondue avec du soufre, elle produit du sulfure de potassium, de l'hydrogène sulfuré et du gaz ammoniac; elle s'enflamme spontanément dans le chlore gazeux (GAY-LUSSAC et THÉNARD).

Amide de sodium.

Sa formule est : A*d* N*a*.

Une quantité de sodium qui, en contact avec l'eau, dégagerait 100 volumes d'hydrogène, absorbe, quand on le chauffe dans le gaz ammoniac, 142 à 163 volumes de ce gaz, et dégage sans effervescence 100 volumes d'hydrogène. La masse fondue prend une couleur vert olive pendant l'opération; les propriétés de cette nouvelle combinaison sont les mêmes que celle de l'amide de potassium (GAY-LUSSAC et THÉNARD).

COMBINAISONS DOUBLES D'AMIDES ET DE CHLORURES.

Combinaisons de l'amide de mercure.

A cette classe de combinaisons appartient le précipité blanc et plusieurs autres combinaisons de sels basiques de deutoxide de mercure; elles ont été particulièrement examinées par KANE, qui y démontra le premier l'existence de l'amide.

$Ad\,Hg + Cl_2\,Hg$	précipité blanc.
$Ad\,Hg + 2\,Hg\,O$ $Hg\,Cl_2$	produit de la décomposition du premier par les alcalis caustiques.
$Ad\,Hg + 3\,Hg\,O, SO_3$	combinaison d'amide de mercure avec du sulfate basique de mercure.
$Ad\,Hg + 3\,Hg\,O, N_2\,O_5$	combinaison analogue avec du nitrate basique de mercure.
$Ad\,Hg + 2\,Hg_2O, N_2\,O_5$?	mercure soluble d'Hahnemann.

Amide de mercure et chlorure de mercure (précipité blanc), *chloramide de mercure.*

Sa formule est : $Ad\,Hg + Cl_2\,Hg$, d'après KANE et ULLGREEN.

Il a été découvert par RAIMOND LULLE dans le quatorzième siècle.

On l'obtient en précipitant le deutochlorure de mercure par l'ammoniaque caustique ; ou bien en précipitant un mélange de deux parties de sublimé corrosif et une partie de sel ammoniac en dissolution, par du carbonate de potasse ou de soude. Le précipité doit être lavé à l'eau froide jusqu'à ce que sa surface commence à prendre une légère teinte jaune.

Le précipité blanc est une poudre blanche, non cristalline, très peu soluble dans l'eau froide; l'eau chaude la décompose et lui donne une couleur jaune. Quand elle est bien sèche et qu'on la chauffe, elle abandonne, sans devenir liquide, de l'ammoniaque, de l'azote et de l'hydrogène, mais point d'eau, du protochlorure de mercure qui se sublime; il est coloré en gris ou en noir par l'ammoniaque qu'il absorbe.

Le précipité blanc se dissout sans résidu dans le nitrate, l'acétate et le sulfate d'ammoniaque, lorsque ces sels contiennent un excès d'ammoniaque. En mélangeant une dissolution de sublimé corrosif avec de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique, l'ammoniaque y produit un précipité, qui se redissout dans un excès de ce réactif.

Le précipité blanc est soluble dans les acides inorganiques. Traité par la potasse caustique à chaud ou à froid, il dégage de l'ammoniaque et se convertit en une poudre jaune identique avec celle qu'il produit quand on le fait bouillir dans l'eau. Dans ce dernier cas l'eau se charge de sel ammoniac, et le corps qui reste peut être envisagé comme étant composé de 1 atome de précipité blanc et de 2 atomes de deutoxide de mercure :

$$\mathrm{A}d\,\mathrm{H}g + \mathrm{C}l_2\,\mathrm{H}g + 2\,\mathrm{H}g\,\mathrm{O}.$$

L'iodure de potassium le convertit en deuto-iodure de mercure, tandis qu'il reste en dissolution de la potasse libre et du chlorure de potassium; l'ammoniaque s'échappe à l'état de gaz. Par l'hydrogène sulfuré, il est décomposé en sulfure de mercure (S Hg), et sel ammoniac qui reste dissous.

La combinaison jaune d'oxide de mercure et de précipité blanc, se dissout dans l'acide nitrique à l'aide d'une douce chaleur, avec dégagement d'acide nitreux; ULLGREEN attribue cette formation de gaz nitreux à l'oxidation du métal, combiné avec l'amide, aux dépens de l'oxigène de l'acide nitrique.

Quand on n'ajoute pas un excès d'ammoniaque à la dissolution de sublimé corrosif, ou bien que la quantité de carbonate de soude ou de potasse ajoutée au mélange de sublimé et de sel ammoniac n'est pas suffisante, on obtient un précipité qui ressemble beaucoup au précipité blanc, mais qui en diffère essentiellement par la composition et la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur. Ce précipité fond en un liquide transparent qui distille sans se décomposer et se prend par le refroidissement en une masse cristalline; il est insoluble dans l'eau, et n'est pas noirci comme le calomel par l'action des alcalis caustiques.

C'est une combinaison de sel d'Alembroth avec le précipité blanc,

$$2\,Cl_2\,Hg,\,Ad\,H_4\,Cl_2 + Ad\,Hg,\,Cl_2\,Hg,$$

le même corps que Rose a obtenu, en faisant réagir du gaz ammoniac sec sur le deutochlorure de mercure.

Le précipité blanc se forme par la décomposition réciproque de 1 atome de deutochlorure de mercure, et de 2 équivalents d'ammoniaque; il se produit du sel ammoniac et de l'amide de mercure qui se combine avec un second atome de deutochlorure de mercure, pour former le chloramide de mercure.

$$Cl_2\,Hg + 2\,Ad\,H_2 = Cl_2\,Ad\,H_4 + Ad\,Hg.$$
$$Ag\,Ad + Cl_2\,Hg = \text{chloramide de mercure.}$$

Il paraît, d'après Kane, que le protochlorure de mercure forme avec l'ammoniaque une combinaison analogue, mais de couleur noire.

Amide de mercure et sulfate basique de deutoxide de mercure.

Formule : $Ad\,Hg + SO_3,\,3\,Hg\,O$, d'après Kane et Ullgreen.

En traitant le sulfate neutre de deutoxide de mercure par un excès d'ammoniaque caustique, il se transforme en une poudre qui ressemble à de l'oxide de zinc récemment préparé, et qui présente une teinte jaune pâle quand elle a été lavée et séchée. On obtient la même combinaison, en faisant digérer du sulfate de mercure basique ($3\,Hg\,O,\,SO_3$) avec du sulfate d'ammonium jusqu'à ce que le précipité soit devenu blanc.

Ce corps n'est pas décomposé par les alcalis caustiques, mais il dégage de l'ammoniaque quand on le traite par une dissolution de sulfure de potassium (K S).

L'acide nitrique concentré, en agissant sur lui, occasionne un dégagement d'acide nitreux et donne naissance à de l'ammoniaque, qui reste en dissolution dans la liqueur (Ullgreen).

D'après KANE, le sulfate de protoxide de mercure se comporte d'une manière analogue avec l'ammoniaque.

Amide de mercure et nitrate basique de mercure.

Un excès d'ammoniaque produit dans une dissolution chaude de nitrate de deutoxide de mercure, un précipité blanc, qui devient jaune et grenu par l'ébullition dans la liqueur où il s'est formé; il se dissout dans l'acide chlorhydrique froid, et en est précipité par l'eau sous forme d'un précipité grenu.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique le dissolvent sans l'altérer, mais en petite quantité; il est soluble dans l'ammoniaque et en est précipité en partie par l'eau. La potasse caustique bouillante ne l'altère pas; l'acide sulfhydrique le transforme rapidement en sulfure de mercure et en nitrate neutre d'ammoniaque (SOUBEIRAN).

Le corps dont nous parlons est, d'après les recherches de KANE, une combinaison d'amide de mercure avec du nitrate basique de mercure anhydre.

$$Ad\,Hg + N_2\,O_5,\ 3\,Hg\,O.$$

Il se dissout peu à peu quand on le chauffe légèrement dans une dissolution de nitrate d'ammonium contenant de l'ammoniaque libre; par l'évaporation lente de cette dissolution, on obtient des cristaux jaunes inaltérables par les alcalis et les acides, l'acide chlorhydrique excepté; les sulfures métalliques les décomposent au contraire très facilement. La formule

$$N_2\,O_5,\ Ad\,H_2 + 2\,Hg\,O$$

exprime exactement leur composition; mais, d'après KANE, ils doivent être envisagés comme une combinaison du composé précédent avec du nitrate d'ammonium.

$$N_2\,O_5,\ Ad\,H_4\,O + Ad\,Hg,\ N_2\,O_5,\ 3\,Hg\,O.$$

En continuant à évaporer l'eau mère d'où se déposaient ces cristaux, on obtient un nouveau sel qui cristallise en prismes incolores et qui renferme deux fois autant de nitrate d'oxide

d'ammonium que le précédent; l'eau le décompose en nitrate d'ammonium et le compose $Ad\ Hg, N_2 O_5, 3\ Hg O$; sa formule est par conséquent :

$$2 (N_2 O_5, Ad H_4 O) + Ad Hg, N_2 O_5, 3 Hg O.$$

En chauffant du nitrate basique de mercure dans une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque, il se dissout, et l'on obtient cette troisième combinaison en prismes incolores par le refroidissement; il reste de l'acide nitrique libre en dissolution (KANE).

Le précipité blanc que l'ammoniaque produit avec le nitrate de protoxide de mercure, dans la préparation du mercure soluble d'Hahnemann, est identique, d'après KANE, avec la combinaison qui résulte du contact immédiat du nitrate de deutoxide de mercure avec l'ammoniaque.

Amide de cuivre et hyposulfate d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\ Cu + S_2 O_5, Ad\ H_4 O$.

Une dissolution concentrée d'hyposulfate de cuivre sursaturée d'ammoniaque fournit, par le refroidissement, des tables quadrangulaires d'un beau bleu d'azur, inaltérables à l'air et peu solubles dans l'eau (HEEREN).

Amide de cuivre et nitrate d'ammonium.

Sa formule est : $Ad\ Cu + Ad\ H_4 O, N_2 O_5$.

Jusqu'à présent on avait envisagé cette combinaison comme un sel double de nitrate d'ammonium et d'oxide de cuivre ammoniacal, mais les analyses récentes ont démontré, par la quantité d'eau qu'elle produit dans la combustion avec l'oxide de cuivre, que ce n'est pas de l'oxide de cuivre et de l'ammoniaque qu'elle contient, mais bien de l'amide de cuivre. La formule que KANE a établie le premier pour cette combinaison se trouve par conséquent justifiée. On l'obtient en faisant passer du gaz ammoniac dans une dissolution concentrée de nitrate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité formé se soit redissous; il se forme, dans la liqueur, des cristaux bleu d'azur, qui augmentent considérable-

ment en quantité par une addition d'alcool; sous le brunissoir, ils prennent une couleur bleue avec un reflet cuivré. Cette combinaison est très soluble dans l'eau et cristallise de cette dissolution; quand on évapore rapidement sa dissolution, ou bien qu'on chauffe les cristaux à l'état sec, ils brûlent avec déflagration.

Amide d'argent et nitrate d'ammonium.

Formule : $Ad\ Ag + Ad\ H_4\ O,\ N_2\ O_5$ (KANE).

Le nitrate d'argent se dissout à chaud dans l'ammoniaque caustique, en donnant, après le refroidissement, des croûtes cristallines incolores, assez solubles dans l'eau, et noircissant à l'air. Sous l'influence de la chaleur, ces cristaux se fondent. En chauffant la dissolution, l'amide d'argent se décompose en azote, hydrogène, ammoniaque et argent métallique, qui se dépose sur les parois du vase, en les tapissant d'une couche miroitante, tandis qu'il reste dans la liqueur du nitrate d'oxide d'ammonium.

Un excès de potasse précipite de sa dissolution de l'argent fulminant.

Amide d'argent et sulfate d'ammonium.

Formule : $Ad\ Ag + Ad\ H_4\ O,\ SO_3$.

En mélangeant à chaud une dissolution de sulfate d'argent avec de l'ammoniaque caustique, on obtient, par le refroidissement, des parallélipipèdes droits, ou des octaèdres incolores et inaltérables à l'air, qui sont le sel double en question.

Sa dissolution donne également, avec la potasse caustique, un précipité d'argent fulminant.

Amide d'argent et chromate d'ammonium.

Formule : $Ad\ Ag + Ad\ H_4\ O,\ Cr\ O_3$.

Une dissolution chaude de chromate d'argent dans l'ammoniaque produit, par le refroidissement, des cristaux jaunes de la même forme que la combinaison précédente. La potasse précipite de leur dissolution de l'argent fulminant (MITSCHERLICH).

Amide d'argent et séléniate d'ammonium.

Formule : $Ad\ Ag + Ad\ H_4\ O,\ Se\ O_3$.

La préparation, la formule et les propriétés de ce corps sont les mêmes que celles des combinaisons correspondantes d'acide chromique et d'acide sulfurique.

APPENDICE AUX AMIDES.

COMBINAISONS D'AMIDES D'UNE CONSTITUTION INCERTAINE.

Sulfamide.

Regnault désigne sous ce nom une combinaison d'amide avec un corps qui a la même composition que l'acide sulfureux :

$$Ad + SO_2.$$

Voici la manière dont il le prépare :

Dans un ballon sec, il fait entrer du chlore gazeux sec et le mélange de gaz qui se développe, en chauffant à un feu modéré 1 partie d'alcool avec 7 parties d'acide sulfurique concentré. Ce mélange gazeux est composé de volumes égaux d'acide sulfureux et de gaz oléfiant ; on le prive de l'humidité et des vapeurs d'éther et d'alcool, en lui faisant traverser plusieurs flacons remplis d'acide sulfurique concentré.

Les gaz, en se rencontrant dans le ballon, se condensent et donnent lieu à deux combinaisons : l'une est la liqueur des Hollandais, et l'autre, une combinaison d'acide sulfureux et de chlore, que l'on peut envisager comme de l'acide sulfurique anhydre, dans lequel le troisième atome d'oxigène est remplacé par un équivalent de chlore :

$$SO_2 + Cl_2.$$

C'est un liquide doué d'une grande fluidité ; il est très limpide, d'une odeur très forte et suffocante. En contact avec l'eau, il se décompose, en donnant naissance à des poids atomiques égaux d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique ; exposé à un courant d'ammoniaque sèche, il produit du sel ammoniac et de la sulfamide.

$$SO_2\ Cl_2, + 2\ Ad\ H_2 = SO_2,\ Ad + Cl_2\ Ad\ H_4.$$

La sulfamide est une poudre incolore qui se liquéfie à l'air humide

assez soluble dans l'eau et l'alcool. Sa dissolution aqueuse est sans action sur les sels de baryte et de platine, et se conserve sans s'altérer. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle se décompose en sel d'ammoniaque; c'est alors qu'elle occasionne dans les sels de baryte un précipité de sulfate (REGNAULT).

Sulfhydramide.

Formule : SO_3, $Ad\,H_2$.

C'est le *sulfate d'ammoniaque anhydre* découvert par ROSE.

On prépare ce corps, en dirigeant un courant de gaz ammoniac sec dans un flacon contenant de l'acide sulfurique anhydre, et maintenu à une basse température. Ces deux substances se combinent immédiatement en développant beaucoup de chaleur; il se forme alors une masse blanche et solide, dans l'intérieur de laquelle reste ordinairement de l'acide non combiné. Par cette raison il faut pulvériser le mélange et l'exposer de nouveau à l'action du gaz. Pour priver la matière d'un reste d'acide, on la dissout dans une petite quantité d'eau, et l'on ajoute de l'alcool à la dissolution. On obtient ainsi un précipité, qu'on continue à laver avec de l'alcool jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne précipitent plus les sels de baryte.

La sulfhydramide est une poudre blanche légère, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et sans réaction sur les couleurs végétales; l'acide sulfurique concentré la dissout à l'aide d'une douce chaleur et l'abandonne après le refroidissement. Exposée à la distillation sèche, elle dégage du sulfite d'ammonium et de l'acide sulfureux; le résidu fond en un liquide transparent et ne consiste qu'en sulfate acide d'ammonium ordinaire.

La dissolution de ce corps produit, dans les sels de baryte, un précipité de sulfate de baryte, mais il en reste toujours une certaine partie non décomposée, même si l'on chauffe pendant longtemps le mélange et qu'on calcine au rouge obscur la masse évaporée à siccité.

Les sels de strontiane et de chaux n'y occasionnent pas de précipité. L'acétate de plomb ne trouble la dissolution qu'à la longue, en donnant lieu à du sulfate de plomb.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins chassent l'ammoniaque de la sulfhydramide; mais la décomposition n'est complète que si l'on évapore la masse à siccité et qu'on calcine le résidu.

La dissolution aqueuse de la sulfhydramide ne se transforme pas spontanément en sulfate d'ammonium. Quand, pour la préparer, on a employé un excès d'acide sulfurique anhydre, il se forme des morceaux vitreux qui ne fument pas à l'air, adhèrent fortement au verre, et attirent l'humidité de l'air. Cette matière vitreuse ne se convertit que très difficilement en sulfhydramide, même si l'on prolonge beaucoup l'action de l'ammoniaque.

Bisulfhydramide.

Formule : S_2O_4, $Ad\,H_2$.

C'est le *sulfite acide d'ammoniaque anhydre* découvert par H. Rose.

Le gaz acide sulfureux se combine toujours en volumes égaux avec le gaz ammoniac, lors même que ce dernier est en excès. En se condensant, ces deux gaz produisent un corps cristallin de couleur jaune; quand on les recueille dans un récipient très froid, ils en recouvrent les parois de petites étoiles cristallines.

En présence de l'humidité, on obtient une combinaison blanche, qui possède toutes les propriétés du sulfite d'ammonium.

La bisulfhydramide est déliquescente, et se dissout dans l'eau avec une couleur jaunâtre. Sa dissolution est sans réaction sur les couleurs végétales; elle ne se conserve pas très longtemps; au contact de l'air, elle finit par se décomposer, et l'on remarque alors dans la liqueur de l'acide sulfureux libre, et un dépôt de soufre. Évaporée à l'aide de la chaleur, dans le vide, ou à l'air libre, elle se décompose en sulfate et hyposulfite d'ammonium.

Une dissolution récente de bisulfhydramide se comporte comme un mélange de ces deux sels avec les acides, les alcalis et les sels d'argent, de cuivre, et de baryte, etc. 2 atomes de cette combinaison se convertissent, par l'intervention de l'eau, en

$$2\ S_2O_4, Ad\,H_2 + 2\ H_2\ O = \begin{cases} S_2\ O_6,\ Ad\ H_4\ O \text{ sulf. acide d'am.} \\ S_2\ O_2,\ Ad\ H_2\ O \text{ hyposulfite d'am.} \end{cases}$$

C'est pour cela que la dissolution devient acide par l'évapo-

ration, et que l'acide du sel acide, par sa réaction sur l'hyposulfite, sépare l'acide hyposulfureux, qui se décompose en soufre et acide sulfureux libre.

En décomposant la bisulfhydramide par un excès de potasse, et en évaporant la liqueur par la chaleur, il se précipite subitement, à une certaine époque de concentration, du sulfate de potasse sous forme d'une poudre cristalline très fine, et il reste de l'hyposulfite de potasse en dissolution. L'on arrive au même résultat quand la concentration se fait à l'air libre, ou dans le vide. ROSE, après avoir constaté qu'un mélange de sulfate et d'hyposulfite de potasse dépose le premier de ces sels, non pas instantanément, mais en raison de la concentration de sa dissolution, en tire la conséquence, que l'état particulier sous lequel l'acide sulfureux est contenu dans la bisulfhydramide, se reporte jusqu'à un certain point sur sa combinaison avec la potasse. Il suppose que la combinaison se maintient pendant l'évaporation sans altération, jusqu'à un certain moment où elle se décompose subitement, et que c'est le manque d'eau qui occasionne alors la précipitation de la majeure partie du sulfate de potasse. L'insolubilité absolue du sulfate de potasse dans une solution de potasse caustique d'une certaine concentration, peut bien avoir quelque rapport avec ce phénomène.

Chloramide de platine.

Une dissolution de protochlorure de platine dans l'acide chlorhydrique, produit avec l'ammoniaque un précipité vert cristallin, qui renferme du chlorure de platine, de l'azote et de l'hydrogène dans le rapport de l'ammoniaque. MAGNUS et GROS l'ont analysé et sont arrivés à la formule :

$$Pt\,Cl_2 + N_2\,H_6.$$

Cette combinaison est inaltérable dans l'acide chlorhydrique bouillant et dans l'acide sulfurique étendu ; l'acide nitrique au contraire la décompose en la dissolvant : il se précipite du platine métallique sous forme d'une poudre noire, et la dissolution fournit par le refroidissement, une abondance de prismes aplatis brillants

et incolores, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

L'acide nitrique est combiné, dans ces cristaux, à un corps dont la composition est exprimée par la formule :

$$Pt\ Cl_2\ N_4\ H_{12}\ O$$

et qui se forme de la combinaison primitive :

$$Pt_2\ Cl_4 + N_4\ H_{12}$$

par la substitution de 1 équivalent d'oxigène à la place de 1 équivalent de chlore, pendant que 1 atome de platine en est séparé :

$$Pt + \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ O. \end{matrix} \right. N_4\ H_{12}.$$

Ce corps possède toutes les propriétés d'un oxide métallique et d'une base salifiable, en ce sens qu'il forme des sels cristallisables avec tous les acides ; la présence du platine et du chlore ne peut pas être reconnue dans ces sels au moyen des réactifs ordinaires.

Cette base ne peut pas être isolée ; la potasse ne produit pas de précipité dans les dissolutions de ses sels, et par l'ébullition, elle les décompose : il se dégage de l'ammoniaque, et il se précipite une poudre grise ; cette poudre détonne faiblement quand on la sèche à 120°, en abandonnant beaucoup de gaz ; elle renferme du platine, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxigène, mais point de chlore.

Voici les formules des sels que cette base forme avec différents acides.

$Pt,\ Cl_2\ N_4\ H_{12} + Cl_2$ chlorhydrate.
$Pt,\ Cl_2\ N_4\ H_{12}\ O + N_2O_5$ nitrate.
$Pt,\ Cl_2\ N_4\ H_{12}\ O + SO_3$ sulfate.
$Pt,\ Cl_2\ N_4\ H_{12}\ O + C_2O_3$ oxalate.

L'oxalate est le moins soluble de tous ; le sulfate et le chlorhydrate sont moins solubles que le nitrate, d'où résulte que lorsqu'on traite le nitrate par un sulfate soluble, par un chlorure, par l'acide sulfurique ou chlorhydrique libre, il se forme des précipités cristallins des sels correspondants. C'est de cette manière

que l'on prépare l'oxalate au moyen de l'un quelconque des autres sels.

Nitrate de chloramide de platine.

Ce sel est assez soluble dans l'eau, et cristallise en prismes ordinairement jaunâtres. Chauffé avec de l'acide sulfurique, l'acide nitrique en est chassé et il y a formation du sulfate. Trituré avec de la chaux ou d'autres alcalis, il dégage de l'ammoniaque; le dégagement est faible quand on n'élève pas la température. Le nitrate d'argent ne trouble la liqueur qu'au bout d'un certain temps; en chauffant la liqueur filtrée, il se forme un nouveau précipité qui renferme du platine, de l'argent et du chlore. L'acide sulfhydrique ne produit qu'un faible précipité de soufre dans sa dissolution, il ne précipite que $^1/_2$ pour cent du platine, et il faut pour cela un contact très prolongé.

Sulfate de chloramide de platine.

La meilleure manière de l'obtenir est de traiter la dissolution chaude et saturée du sel précédent par du sulfate de soude et de la laisser refroidir. La dissolution se prend peu à peu en une bouillie cristalline composée de petites aiguilles. Le sulfate de chloramide de platine est assez soluble dans l'eau bouillante, l'acide sulfurique n'en n'est pas précipité par les sels de baryte. L'on ne peut découvrir l'acide sulfurique dans cette dissolution qu'en s'emparant de la base par un autre acide et en mettant ainsi l'acide sulfurique en liberté. C'est ce qui arrive, par exemple, en dissolvant le sel dans l'acide nitrique ou chlorhydrique et en étendant la dissolution avec de l'eau.

Les propriétés de l'oxalate de chloramide de platine sont tout à fait analogues à celles du sel dont nous venons de parler.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution bouillante du nitrate ou sulfate, on obtient, par le refroidissement, des octaèdres jaunes qui sont le sel haloïde de cette base de platine.

Le chlorhydrate ne renferme point d'oxigène, comme on peut le voir d'après la formule ci-dessus; quand la base vient en contact avec l'hydracide, son oxigène se combine avec l'hydro-

gène de ce dernier pour former de l'eau, et il est remplacé par un équivalent de chlore.

En mélangeant une dissolution de nitrate avec des phosphates, citrates, tartrates, malates, etc., etc., on obtient le phosphate, le citrate, le tartrate ou le malate de cette base; ces sels sont tous cristallisables et sont moins solubles à froid que le nitrate.

Ces combinaisons remarquables sont encore trop peu connues et trop peu étudiées pour pouvoir établir avec quelque certitude une opinion sur leur constitution. On peut les considérer toutes comme des sels doubles de sels d'ammoniaque avec une combinaison d'amide et de protochlorure de platine, dans lesquels l'amide remplace l'équivalent de chlore qu'il faut au protochlorure de platine pour passer à l'état de bichlorure.

En adoptant cette manière de voir, la formule du nitrate de chloramide de platine serait :

$$Pt \left.\begin{matrix} Cl_2 \\ Ad \end{matrix}\right\} N_2\ O_5 + Ad\ H_4\ O.$$

En traitant une dissolution de bichlorure de platine par de l'acide sulfureux, il arrive un moment, en chauffant, où la liqueur devient presque incolore et ne produit plus de précipité par le sel ammoniac; si à cette époque on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque et que l'on concentre la liqueur, on obtient par l'alcool un précipité blanc abondant. Purifié par de nouvelles cristallisations, il cristallise en aiguilles soyeuses courtes et déliées.

D'après l'analyse de BOECKMANN, il renferme du protoxide de platine, de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque et de l'eau, dans les proportions indiquées par la formule :

$$2\ SO_2,\ 2\ Ad\ H_2,\ Pt\ O + aq.$$

ou

$$\left.\begin{matrix} Pt\ O \\ Ad \end{matrix}\right\} 2\ SO,\ Ad\ H_4\ O.$$

A côté de ce sel, il y a formation d'acide chlorhydrique et sul-

furique par la réaction de l'acide sulfureux sur le bichlorure de platine.

Ce sel blanc produit, avec les sels d'argent et de plomb, des précipités qui renferment de l'argent ou du plomb, du platine, de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, ou de l'azote et de l'hydrogène.

RADICAL OXIDE DE CARBONE.

Synonyme : *oxalyle* (Berzélius).

Formules : $CO - C_2 O_2 - C_2 O$.

Dans certaines combinaisons, l'oxide de carbone peut être envisagé comme le remplaçant d'un corps simple; c'est ainsi qu'avec l'oxigène, il forme l'acide oxalique; avec le chlore, l'acide chloroxicarbonique, et avec l'amide, l'oxamide. Le composé de potassium et d'oxide de carbone donne naissance, en se décomposant, à l'acide croconique et à l'acide rhodizonique.

COMBINAISONS DE L'OXIDE DE CARBONE AVEC L'OXIGÈNE.

Acide oxalique.

Formule : $C_2 O_3, H_2 O = C_2 O_2, O + aq.$; symbole : $\bar{\dot{O}}$.

2 at. de carbone	= 152,87	33,76
3 at. d'oxigène	= 300,00	66,24
1 at. d'acide oxalique anhydre	= 452,87	100,00
1 at. d'eau d'hydrate	= 112,48	
1 at. d'acide oxal. hydraté (séché à 100°)	= 565,35	
2 at. d'eau de cristallisation	= 224,96	
1 at. d'acide oxalique cristallisé	= 790,31	

L'acide oxalique a été découvert par Scheele en 1776. On le rencontre dans le règne minéral, combiné à l'oxide de fer, dans la *humboldtite*. Il existe à l'état de liberté dans les pois chiches; en combinaison avec des bases, il se trouve en abondance dans un grand nombre de plantes, telles que les diverses espèces oxalis

et rumex, etc.; de même, on le rencontre combiné à la potasse dans plusieurs racines, tel que dans celles de rhubarbe, de tormentille, de bistorte, de gentiane, de saponaire, et dans celles des variétés rumex, etc.; combiné à la chaux, il fait partie de plusieurs lichens, en particulier du parmelia cruciata et des espèces variolariæ. L'oxalate de chaux se trouve dans certains calculs urinaires.

Cet acide se produit en outre par la décomposition de l'acide urique; il est le produit général de l'oxidation des matières organiques par l'acide nitrique, l'hydrate de potasse (Gay-Lussac), et le permanganate de potasse (Gregory, Demarçay); il se forme enfin par la décomposition du cyanogène avec le concours de l'eau et de l'ammoniaque.

La méthode la plus simple pour préparer l'acide oxalique, consiste à traiter du sucre, ou mieux encore, de l'amidon, par 5 parties d'acide nitrique de 1,42, étendues de 10 parties d'eau. On chauffe le mélange légèrement jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de gaz et on évapore pour faire cristalliser. Il faut sécher les cristaux sur du papier joseph ou sur des briques poreuses, et les purifier par une nouvelle cristallisation.

En grand on opère avec des vases en terre, de forme cylindrique, qui sont entourés d'eau chaude. Pour les expériences de laboratoire, les capsules en porcelaine peuvent très bien servir. 12 parties d'amidon fournissent 5 parties d'acide oxalique. En traitant les eaux mères par une nouvelle portion d'acide nitrique, on peut obtenir une nouvelle quantité d'acide oxalique. On continue ainsi à ajouter de l'acide jusqu'à ce que tout le sucre ou l'amidon soit transformé. L'acide nitrique adhérent aux cristaux peut être enlevé par plusieurs cristallisations, ou bien en chauffant légèrement les cristaux dans une capsule de porcelaine. Le bas prix de l'acide nitrique a fait généralement adopter cette méthode.

On obtient aussi l'acide oxalique en traitant une dissolution d'oxalate acide de potasse par l'acétate de plomb ou le sulfure de barium. Le précipité qui contient tout l'acide oxalique est lavé soigneusement et décomposé par l'acide sulfurique étendu, pendant qu'il est encore humide; la liqueur filtrée est ensuite évaporée jusqu'à ce qu'elle cristallise. Pour décomposer le précipité de plomb ou de baryte, il faut 5 parties d'acide sulfurique hydraté, étendu

de 10 parties d'eau, pour 7 parties d'oxalate de potasse employées.

La meilleure manière pour effectuer cette décomposition, consiste à porter peu à peu le précipité humide de plomb ou de baryte dans les $^9/_{10}$ de l'acide sulfurique étendu : le sulfate de baryte ou de plomb se précipite alors, tandis que l'acide oxalique reste en dissolution. Le liquide retient quelquefois des traces d'oxide de plomb qu'on en sépare par un courant d'acide sulfhydrique. On lave le résidu par décantation, et on évapore la liqueur décantée ainsi que les eaux de lavage. Par la cristallisation, on en retire de l'acide oxalique parfaitement pur. Pour obtenir l'acide oxalique de l'oxalate non décomposé qui est resté dans le résidu de plomb ou de baryte, on ajoute au précipité le dernier dixième d'acide sulfurique étendu, et l'on continue comme précédemment. L'acide sulfurique, que ce nouveau produit peut contenir, s'enlève facilement par des lavages.

La formation de l'acide oxalique par l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques est une conséquence de l'oxidation des éléments de celle-ci; les matières qui contiennent l'oxigène et l'hydrogène dans les proportions de l'eau, fournissent la plus grande quantité d'acide oxalique. L'acide nitrique en agissant sur le carbone à une basse température donne lieu à des oxides de carbone inférieurs; l'acide oxalique anhydre peut être considéré comme un tel oxide. Par l'oxidation du carbone de ces mêmes matières à une température élevée, par exemple par la combustion, il se forme de l'acide carbonique. C'est absolument le même cas comme pour le phosphore; en brûlant à une température élevée, celui-ci donne de l'acide phosphorique, tandis qu'à la température ordinaire il fournit un degré d'oxidation inférieur, savoir de l'acide phosphoreux.

Le sucre, chauffé avec du permanganate de potasse, se décompose en oxalate de potasse, peroxide de manganèse et eau. 1 atome de sucre anhydre fournit avec 6 atomes de permanganate de potasse, 6 équivalents d'oxalate de potasse neutre, 10 équivalents d'eau et 12 équivalents de peroxide de manganèse, comme l'exprime l'équation suivante :

$$C_{12}\,H_{18}\,O_9 + 6\,(Mn_2\,O_7,\,KO) = 6\,(C_2\,O_3,\,KO) + 10\,H_2\,O + 12\,Mn\,O_2.$$

L'acide oxalique cristallisé est une combinaison de l'acide hydraté avec 2 atomes d'eau de cristallisation; il se présente en larges prismes quadrilatères, obliques, incolores et transparents, terminés par une surface unique ou par un sommet dièdre. Quelquefois il y a deux ou quatre faces de troncature sur les arêtes longitudinales. Les cristaux s'effleurissent par la chaleur, en perdant 28 pour cent = 2 atomes d'eau et laissant un résidu d'hydrate. Sa pesanteur spécifique est de 1,50. Il est inodore, d'une saveur acide très forte et d'une action prononcée sur le tournesol. Pris intérieurement en dose d'une demi-once, l'acide oxalique agit comme un poison violent; on peut en détruire les effets au moyen du carbonate de chaux ou de celui de magnésie.

Chauffé rapidement jusqu'à 180° degrés, dans des vases ouverts, l'acide oxalique entre en fusion, abandonne l'eau de cristallisation et se partage en deux parties, dont l'une se décompose, et dont l'autre s'échappe en vapeurs blanches très irritantes. Ces vapeurs, qui ne sont autre chose que de l'acide monohydraté, viennent se condenser autour de l'acide fondu, sous la forme d'une masse cristalline et lanugineuse. Quand on chauffe l'acide dans une cornue, il se décompose à 155° en oxide de carbone, acide carbonique et acide formique, sans laisser de résidu. L'acide nitrique concentré décompose l'acide oxalique en acide carbonique et eau.

L'acide oxalique anhydre renferme les élements de :

1 atome d'oxide de carbone	$C + O$
1 atome d'acide carbonique	$C + O_2$
1 atome d'acide oxalique	$C_2 + O_3$

Ceci explique facilement sa décomposition en volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique, quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré. Dans cette opération, la masse ne noircit pas et ne dégage pas d'autres gaz. Cette réaction est un caractère important qui peut servir à découvrir l'acide oxalique et ses combinaisons. En chauffant l'acide oxalique avec du peroxide de manganèse ou d'autres peroxides métalliques, ces derniers cèdent une partie de leur oxigène à l'acide oxalique, qui

passe à l'état d'acide carbonique ; celui-ci se dégage avec une vive effervescence ; les protoxides, formés par la réduction des peroxides, forment des oxalates avec l'acide oxalique libre. La quantité d'acide carbonique produit, fournit un moyen pour déterminer la quantité d'oxigène que ces oxides ont cédé.

L'acide oxalique cristallisé est soluble dans 8 parties d'eau à 15°, dans son poids d'eau bouillante et dans 4 parties d'alcool à 15°.

Caractères de sa pureté.

L'acide oxalique est incolore à l'état de pureté ; il n'attaque pas le papier (signe qu'il ne contient pas d'acide nitrique), et ne devient pas humide à l'air. Le précipité obtenu par des sels de baryte doit se dissoudre sans résidu dans l'acide nitrique. Quand il contient des traces de plomb, l'hydrogène sulfuré colore la liqueur en noir ; enfin il doit se volatiliser complétement par la chaleur.

L'acide oxalique et ses sels solubles sont d'un emploi très important dans la chimie analytique, pour découvrir et séparer la chaux de la magnésie dont l'oxalate est soluble dans l'eau.

OXALATES.

Dans les oxalates neutres, l'oxigène de la base est à l'oxigène de l'acide comme 1 : 3. Si l'on ajoute l'oxigène de l'oxide à celui de l'acide, on a de l'acide carbonique et un métal. Plusieurs oxalates à base très réductible se décomposent par la chaleur en acide carbonique et métal. L'oxalate d'argent se décompose de cette manière, avec une légère détonation. Les oxalates alcalins produisent par la chaleur de l'oxide de carbone qui se dégage, et un résidu de carbonate alcalin. Plusieurs oxides métalliques chauffés avec des oxalates, sont réduits à l'état métallique par l'oxide de carbone qui se dégage. Tous les oxalates chauffés avec l'acide sulfurique concentré, se décomposent en oxide de carbone et acide carbonique sans se noircir. Il existe des oxalates neutres et des oxalates acides ; ces derniers contiennent deux fois ou quatre fois autant d'acide que les premiers.

Oxalate neutre d'ammoniaque.

Sa formule est : $\overline{O}$ Ad H_4 O + *aq*.
Il est formé de :

1 at. d'acide oxalique		= 452,87 —	50,75
1 at. d'oxide d'amm.	1 at. d'ammoniaque	= 214,47 —	24,05
	1 at. d'eau	= 112,48 —	12,60
1 at. d'eau de cristallisation		= 112,48 —	12,60
1 at. d'oxalate cristallisé		= 892,30 —	100,00

Préparation.

Il s'obtient en saturant l'acide oxalique pur par de l'ammoniaque caustique ou du carbonate d'ammoniaque. On peut aussi l'obtenir en décomposant l'oxalate de plomb par le sulfure d'ammonium et évaporant la liqueur filtrée, ou bien en saturant le quadroxalate de potasse avec du carbonate d'ammoniaque; la première cristallisation consiste en oxalate d'ammoniaque, que l'on prive de la potasse par des cristallisations successives. L'eau-mère contient de l'oxalate neutre de potasse.

Propriétés.

L'oxalate d'ammoniaque cristallise en longs prismes incolores et transparents, dont la forme primitive est le prisme droit rhomboïdal; sa saveur est salée et piquante; il est moins soluble que l'acide oxalique, efflorescent dans l'air chaud et perd 12,6 pour cent = 1 atome d'eau de cristallisation.

Usages.

On s'en sert pour séparer la chaux de la magnésie, et en général pour découvrir la chaux. Le produit le plus remarquable de sa décomposition par la chaleur est l'oxamide. En évaporant simultanément une dissolution de ce sel et de chlorure de potassium ou de sodium, on obtient un résidu qui abandonne par la calcination du sel ammoniac et dont une partie des métaux alcalins sont transformés en carbonates (KOBELL).

Bioxalate d'ammoniaque.

Sa formule est : $\overline{O}_2$ Ad H_4 O + 2 *aq*.

Il est moins soluble que le sel neutre. L'acide oxalique forme encore avec l'ammoniaque un sel à 4 atomes d'acide.

OXALATES DE POTASSE.

Oxalate neutre.

Sa formule est : $\overline{O}$, KO + *aq*. (GRAHAM).

1 at. d'acide oxalique anhydre	=	452,87	—	39,20
1 atome de potasse	=	589,92	—	51,06
1 atome d'eau	=	112,48	—	9,74
1 at. d'oxal. de potasse cristallisé	=	1155,27	—	100,00

Préparation.

Il s'obtient en neutralisant le sel du commerce qui est un sel acide, ou l'acide oxalique par le carbonate de potasse et faisant cristalliser.

Propriétés.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux, ordinairement en prismes à six pans inégaux, terminés par des sommets dièdres obliques; les cristaux sont incolores, transparents, inaltérables à l'air; ils perdent 9,7 pour cent d'eau à 160° en devenant opaques; ils ont une saveur salée et piquante; ils sont solubles dans 3 parties d'eau et insolubles dans l'alcool.

Ce sel se forme aussi quand on fond des matières organiques, comme le papier, le tartre, etc., avec de l'hydrate de potasse.

Bioxalate de potasse.

Sa formule est : $\overline{O}_2$, KO + 3 *aq*.

1 atome d'oxalate de potasse anhydre	=	1042,79
1 atome d'hydrate d'acide oxalique	=	565,35
2 atomes d'eau	=	224,96
1 atome de bioxalate de potasse cristallisé	=	1833,10

Préparation.

On prépare en grand ce sel, connu sous le nom de sel d'oseille, en saturant une partie d'acide oxalique avec du carbonate de potasse, et en ajoutant au mélange une seconde partie d'acide oxalique; l'évaporation le fournit cristallisé. Autrefois, on se procurait ce sel en clarifiant le suc de *rumex* et d'*oxalis acetosella*, avec du blanc d'œuf ou du lait, et en évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. On purifiait le sel obtenu impur et coloré par des cristallisations réitérées.

Propriétés.

Le bioxalate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux obliques diaphanes; il a une saveur très acide et une forte action sur le tournesol, il est soluble dans 40 parties d'eau froide, 6 parties d'eau chaude et insoluble dans l'alcool.

Caractères de sa pureté.

On reconnaît sa pureté en le chauffant jusqu'au point de fusion: il ne doit pas répandre d'odeur empyreumatique et doit laisser un résidu gris et non pas noir. Le tartre, avec lequel il pourrait être mélangé, répandrait de l'odeur et produirait un résidu charbonneux. Le bisulfate de potasse se découvre dans le bioxalate par les méthodes qui servent à reconnaître l'acide sulfurique. Pour le distinguer du quadroxalate, avec lequel on peut le confondre, car ce dernier porte actuellement dans le commerce le nom du premier, on n'a qu'à prendre deux parties égales du sel, calciner l'une et dissoudre l'autre, le mélange des deux parties doit produire, après ces opérations, une liqueur dont toute réaction acide a disparu.

Quadroxalate de potasse.

Ce sel se trouve actuellement dans le commerce sous le nom de sel d'oseille ou de bixolate de potasse.

Sa formule est : $\overline{O}_4, KO + 7\ aq.$ (BERZELIUS).

1 atome d'oxalate de potasse anhydre	= 1042,79
3 atomes d'hydrate d'acide oxalique	= 1696,05
4 atomes d'eau	= 449,72
1 atome de quadroxalate de potasse cristallisé	= 3188,56

En grand, on prépare ce sel en saturant 1 partie d'acide oxalique cristallisé par du carbonate de potasse, et ajoutant au mélange 3 parties d'acide oxalique. On l'obtient également en faisant cristalliser une dissolution de bioxalate de potasse dans l'acide chlorhydrique. Comme ce sel renferme à peu près la même quantité d'acide que le bioxalate, le fabricant, en le préparant, économise la moitié de la potasse.

Il cristallise en octaèdres obliques, dont deux angles sont tronqués; il est incolore, peu soluble dans l'eau; à 128°, il perd 4 atomes d'eau = 14 pour cent; à une température plus élevée, il dégage de l'acide oxalique, dont une partie se décompose.

Pour être pur, ce sel ne doit ni noircir ni répandre aucune odeur empyreumatique, lorsqu'on l'expose à une température élevée; on doit obtenir de l'oxalate neutre en ajoutant 1 partie de quadroxalate au résidu de carbonate de potasse résultant de la calcination de 3 parties du même sel.

Oxalate de soude.

Formule : $\overline{O}$, $Na\,O = C_2\,O_3$, $Na\,O$ (GRAHAM).

C'est de tous les sels de soude le moins soluble et le seul oxalate alcalin anhydre. On ne l'obtient que difficilement en cristaux bien définis. Il se combine avec une nouvelle partie d'acide oxalique pour former un bioxalate; le quadroxalate n'existe pas.

Oxalate de chaux.

Formule : $\overline{O}$, $Ca\,O$, $2\,aq. = C_2\,O_3$, $Ca\,O + 2\,aq.$ (GRAHAM).

Il constitue la partie solide de plusieurs lichens, et s'y trouve même en assez grande quantité pour pouvoir servir à l'extraction de l'acide oxalique. Cependant l'avantage qu'on en retire n'est pas grand, même en faisant usage de la *variolaria communis* qui contient le plus d'oxalate. D'après BRACONNOT, on traite les lichens par $^1/_5$ d'acide sulfurique concentré, étendu de son poids d'eau; on fait bouillir le mélange une demi-heure, et après avoir filtré la liqueur bouillante, pour en séparer le sulfate de chaux, on fait cristalliser. Les cristaux contiennent encore une certaine

quantité de chaux, et ne peuvent servir qu'à la préparation d'autres oxalates solubles.

Un précipité d'oxalate de chaux se reconnaît facilement, en ce qu'il est insoluble dans l'eau et l'acide acétique, et soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique. Les oxalates alcalins sont par conséquent d'excellents réactifs, pour découvrir la chaux dans des dissolutions, privées préalablement de tous les oxides métalliques qui, semblables à la chaux, forment des sels insolubles avec l'acide oxalique. Les oxalates alcalins servent surtout à séparer la chaux de la magnésie, cette dernière formant avec d'autres bases des oxalates doubles solubles. On emploie réciproquement la chaux pour découvrir l'acide oxalique; mais en faisant usage de cette réaction, il ne faut pas perdre de vue que l'acide oxalique n'est précipité qu'imparfaitement par les sels de chaux, dans les dissolutions qui contiennent de l'oxide de chrome, de l'oxide de fer et de l'oxide de manganèse.

Un précipité récent d'oxalate de chaux est floconneux et d'un blanc éclatant; il est insoluble dans l'acide acétique et soluble dans l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique; il laisse après la calcination un résidu de carbonate de chaux parfaitement blanc, qui sert à déterminer quantitativement la chaux ou l'acide oxalique.

D'après Graham, les oxalates de magnésie, de zinc, et de manganèse, ont la même composition que l'oxalate de chaux.

La composition de l'oxalate de baryte s'exprime par : $\overline{O}$, $Ba O + aq$.

Oxalate d'argent.

Formule : $\overline{O}\ Ag\,O = C_2\,O_3,\ Ag\,O$.

C'est une poudre blanche, insoluble, qui se décompose instantanément avec une petite explosion, lorsqu'on la chauffe. En saturant du bioxalate de potasse par du carbonate d'argent, on obtient un sel double très soluble, qui cristallise en rhomboèdres.

Oxalate de chrome et de potasse.

Formule : $3\,\overline{O},\ Cr_2\,O_3 + (\overline{O},\ K\,O) + 6\,aq$.

Il a été découvert par GREGORY.

On l'obtient en dissolvant, à l'aide de la chaleur, 1 partie de bichromate de potasse, 2 parties de bioxalate de potasse et 2 parties d'acide oxalique cristallisé dans 1 partie d'eau. La dissolution évaporée convenablement dépose des cristaux du sel double en question. Pendant que la dissolution s'effectue, il se dégage une grande quantité d'acide carbonique, produit par la décomposition d'une partie de l'acide oxalique : cette décomposition s'opère aux dépens de l'oxigène de l'acide chromique, qui passe à l'état d'oxide de chrome.

Les cristaux de ce sel sont noirs par réflexion et bleu de bluet par transmission ; leur dissolution est verte par réflexion et rouge par transmission. Ils contiennent 1 atome d'oxalate de chrome, 3 atomes d'oxalate de potasse et 6 atomes d'eau. Les alcalis ne précipitent de leur dissolution qu'une partie de l'oxide de chrome ; les sels de chaux n'y produisent qu'un faible précipité d'oxalate de chaux.

COMBINAISONS DE L'OXIDE DE CARBONE AVEC LE CHLORE.

Acide chloroxicarbonique.

Formule : CO, Cl_2 (E. DAVY).
Composition :

1 at. d'oxide de carbone	= 176,435	—	28,499
1 équivalent de chlore	= 442,650	—	71,501
1 at. d'acide chloroxicarbonique	= 619,085	—	100,000

Ce corps, que l'on a aussi appelé *oxichlorure de carbone* ou *gaz phosgène*, a été découvert par E. DAVY.

En exposant à la lumière solaire des volumes égaux de gaz oxide de carbone et de chlore, on voit se former, au bout de quelques minutes, une combinaison qui n'occupe plus que la moitié du volume primitif. A la lumière ordinaire, la combinaison s'effectue dans l'intervalle de quelques heures (DUMAS).

C'est un gaz incolore, d'une odeur désagréable, suffocante, qui provoque le larmoiement. Sa densité est de 3,399, représentant

2 volumes; le calcul donne le nombre $\frac{6,8259}{2} = 3,412$. Quand on le dissout dans l'eau, il se décompose en acide carbonique et acide chlorhydrique. Plusieurs métaux chauffés dans ce gaz lui enlèvent le chlore pour former des chlorures, et mettent l'oxide de carbone en liberté. Chauffé avec l'oxide de zinc anhydre, il produit de l'acide carbonique et du chlorure de zinc. Le phosphore et le soufre peuvent être sublimés dans ce gaz sans s'altérer. L'alcool et l'esprit de bois lui font subir une décomposition particulière, en dégageant de l'acide chlorhydrique et donnant naissance à des éthers composés. 2 atomes d'acide chloroxicarbonique se décomposent avec 1 atome d'hydrate d'oxide d'éthyle ou de méthyle, en produisant 1 équivalent d'acide chlorhydrique et 1 atome d'éther chloroxicarbonique : $2\,C\,O\,Cl_2 + C_4\,H_{12}\,O_2 = H_2\,Cl_2 + C_6\,H_{10}\,O_3\,Cl_2$ (Voir, page 359 : *Combinaisons d'oxide d'éthyle d'une constitution incertaine*).

Avec l'ammoniaque, l'acide chloroxicarbonique se décompose en sel ammoniac et forme un corps blanc, cristallin et sublimable, la *carbamide*.

L'acide chloroxicarbonique peut être envisagé comme de l'acide carbonique dans lequel 1 équivalent d'oxigène est remplacé par 1 équivalent de chlore.

COMBINAISONS DE L'OXIDE DE CARBONE AVEC L'AMIDE.

Carbamide.

Formule : $CO,\ Ad = CO,\ N_2\ H_4$ (REGNAULT).

On ne la connaît pas à l'état de pureté, mais seulement mélangée avec du sel ammoniac. Lorsqu'on introduit dans le même récipient de l'acide chloroxicarbonique sec et du gaz ammoniac, ces deux gaz se condensent et il en résulte un corps solide, blanc et cristallin, qui, d'après REGNAULT, est un mélange de carbamide et de sel ammoniac. 1 atome de gaz chloroxicarbonique et 2 équivalents d'ammoniaque produisent 1 atome de carbamide et 1 équivalent de chlorure d'ammonium : $CO,\ Cl_2 + Ad_2\,H_4 = CO,\ Ad + Cl_2\,Ad\,H_4$. La carbamide est soluble dans l'eau ; sa dissolution ne précipite ni les sels de baryte ni ceux de chaux. Traitée par l'acide acétique ou d'autres acides organiques, elle ne

paraît pas en être attaquée, au moins il n'y a point d'efferves-cence.

Les acides minéraux énergiques la convertissent, avec le concours de l'eau, en carbonate d'ammoniaque, qui cède son ammoniaque à l'acide minéral, tandis que l'acide carbonique s'échappe avec effervescence.

Oxamide.

Formule : $C_2 O_2, Ad = C_2 O_2, N_2 H_4$ (DUMAS).
Composition :

2 atomes d'oxide de carbone	= 352,870	—	63,7
1 équivalent d'amide	= 201,999	—	36,3
1 atome d'oxamide	= 554,869	—	100,0

C'est à DUMAS qu'on doit la découverte de ce corps, qu'il a signalé comme type d'une nouvelle classe de combinaisons, désignées sous le nom général d'*amides*.

L'oxamide se produit par la distillation d'un mélange de sels ammoniacaux et d'oxalates, et en particulier par celle de l'oxalate d'ammoniaque. On l'obtient également à l'état de grande pureté en décomposant l'éther oxalique par une solution aqueuse d'ammoniaque (Voir *Oxalate d'oxide d'éthyle*).

Pour la préparer, on chauffe peu à peu, dans une cornue, de l'oxalate d'ammoniaque; il se dégage de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'oxide de carbone et du cyanogène, et le récipient renferme une solution de carbonate d'ammoniaque tenant en suspension des flocons blancs. On jette le tout sur un filtre et on lave à grande eau; l'oxamide étant insoluble dans l'eau froide, reste ainsi sur le papier.

C'est une poudre cristalline, d'un blanc éclatant; elle est presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et peu soluble dans l'eau bouillante; elle n'a ni saveur ni odeur. Les acides et les alcalis étendus ne l'altèrent pas à la température ordinaire, mais quand ils sont concentrés ou qu'on fait intervenir la chaleur, ils la décomposent facilement en acide oxalique et ammoniaque. Soumise à la distillation sèche, elle produit de l'eau, de l'oxide de

carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'acide cyanique et de l'ammoniaque. Ces deux derniers produits se combinent entre eux et forment de l'urée.

La formation de l'oxamide et la décomposition qu'elle éprouve par les acides et les alcalis s'expliquent facilement lorsqu'on compare la composition de ce corps à celle de l'oxalate d'ammoniaque.

En effet, la formule de l'oxalate d'ammoniaque est =	$C_2\ N_2\ H_6\ O_3 + 2\ aq.$
en en retranchant les éléments de l'oxamide :	$C_2\ N_2\ H_4\ O_2$
il reste de l'eau	$H_2\ O\ + 2\ aq.$

L'oxamide est donc formée des éléments de l'oxalate d'ammoniaque anhydre, d'où se sont séparés les éléments de 1 atome d'eau.

L'éther oxalique qui se décompose instantanément par une dissolution aqueuse d'ammoniaque, est une combinaison d'acide oxalique anhydre et d'éther. L'acide oxalique cède 1 atome d'oxigène à 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque pour former de l'eau, qui, en se combinant à l'éther, donne de l'alcool ; il reste, d'un côté de l'oxide de carbone $C_2\ O_2$, de l'autre de l'amide $N_2\ H_4$, dont la réunion forme l'oxamide.

Quand on chauffe l'oxamide avec des alcalis ou des acides, elle se décompose, avec le concours de 1 atome d'eau, en acide oxalique et ammoniaque. On arrive au même résultat en exposant un mélange d'oxamide et d'eau à une température qui dépasse 100°.

La décomposition que les acides font subir à l'oxamide est remarquable, en ce qu'elle semble jeter quelque jour sur les métamorphoses que les acides inorganiques concentrés ou étendus font éprouver à plusieurs substances organiques, et particulièrement à l'amidon, au bois et au sucre de canne. Une quantité infiniment petite d'acide oxalique suffit en effet pour transformer une grande quantité d'oxamide en oxalate neutre d'ammoniaque ; la petite quantité d'acide qui a produit cet effet entre tout simplement en combinaison avec une certaine quantité

d'oxalate neutre produit pour former un sel acide. Si ce nouveau produit ne pouvait pas à son tonr être décomposé dans ses parties constituantes, on n'hésiterait pas à ranger cette espèce de décomposition dans le nombre de celles qu'on attribue aux effets catalytiques.

PRODUITS DE L'ACTION DU POTASSIUM SUR L'OXIDE DE CARBONE.

Acide rhodizonique; oxicarbure de potassium.

Formule de l'acide rhodizonique supposé anhydre : $C_7\ O_7$ (THAULOW).

Composition :

7 atomes de carbone	=	535,045	—	43,32
7 atomes d'oxigène	—	700,000	—	56,68
1 atome d'acide rhodizonique	=	1235,045	—	100,00

Ce corps, qui doit son nom à la couleur particulière de ses sels, a été entrevu par L. GMELIN. HELLER le reconnut comme un acide particulier.

Il se produit par la décomposition réciproque de l'oxicarbure de potassium et de l'eau. Quand on chauffe du potassium dans du gaz oxide de carbone, ce gaz est absorbé avec avidité; le métal se répand alors sur les parois du vase, dans lequel on fait l'opération, en prenant une teinte verte; peu à peu le produit devient noir et poreux. Quand on le porte à l'air, pendant qu'il est encore chaud, il s'enflamme; mis en contact avec l'eau, il s'y dissout en occasionnant un dégagement violent d'un gaz inflammable. La dissolution aqueuse est rouge et contient du *rhodizonate de potasse.*

On obtient cet oxicarbure de potassium, en grande quantité, comme produit accidentel dans la préparation du potassium, au moyen d'un mélange de carbonate de potasse et de charbon; il passe dans le récipient avec les gaz et se dépose sous forme de flocons gris verdâtre, qui peuvent être facilement recueillis. Ceux-ci, exposés à l'air humide, se transforment peu à peu, sans

s'enflammer, en rhodizonate de potasse d'un rouge écarlate.

On prive ce sel de l'excès de potasse, en le lavant avec de l'alcool, dans lequel il est insoluble.

D'après THAULOW, le sel de potasse se compose de $C_7\ O_7$, $3\ KO$, celui de plomb de $C_7\ O_7$, $3\ PbO$. L'analyse de ce dernier lui a donné les nombres suivants :

	Analyse.	Calcul.
C_7 =	9,47	9,87
O_7 =	14,36	12,93
$3\ PbO$ =	76,17	77,20
	100,00	100,00

Lorsqu'on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, l'acide qu'il renferme est décomposé. Quand on décompose le sel de potasse par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, on obtient l'acide rhodizonique impur, souillé de sulfate double d'oxide d'éthyle et de potasse.

Toutes les combinaisons de l'acide rhodizonique sont rouges ; à l'état sec, elles sont douées de l'éclat métallique et présentent un reflet vert.

La décomposition que subit la dissolution aqueuse du rhodizonate de potasse, quand on la chauffe, est très remarquable. On obtient en effet de la potasse libre, de l'oxalate de potasse et du carbonate de potasse. 1 atome de rhodizonate de potasse contient les éléments de 1 atome d'oxalate de potasse, 1 atome de croconate de potasse et 1 atome de potasse :

$$C_2\ O_3,\ KO + C_5\ O_4,\ KO + KO = C_7\ O_7,\ 3\ KO.$$

Acide croconique.

Formule de l'acide supposé anhydre : $C_5\ O_4$.

Composition probable de l'acide hydraté : $C_5\ O_5\ H_2$.

5 atomes de carbone	= 382,175	—	42,7
4 atomes d'oxigène	= 400,000	—	46,9
1 atome d'eau	= 112,480	—	10,4
1 atome d'acide croconique	= 894,655	—	100,0

Cet acide a été découvert par L. GMELIN et doit son nom à la couleur safran que présentent tous ses sels.

La dissolution de rhodizonate de potasse devient jaune orange, quand on la porte à l'ébullition, et dépose, par le refroidissement du liquide évaporé convenablement, de longues aiguilles jaunes et brillantes de croconate de potasse. Le liquide surnageant est alcalin; par l'évaporation, il donne des cristaux d'oxalate neutre de potasse.

Pour préparer l'acide croconique, on dissout le sel de potasse dans l'eau, et après y avoir ajouté un excès d'acide hydrofluosilicique, on évapore à siccité. En traitant le résidu jaune par de l'eau, on en extrait ainsi l'acide croconique à l'état pur.

La dissolution de ce corps est jaune, possède une saveur acide, rougit fortement le tournesol, et cristallise facilement. Les cristaux sont solubles dans l'alcool.

Croconates. Tous les croconates sont jaunes et insolubles dans l'alcool, à l'exception du sel d'ammoniaque qui s'y dissout.

Croconate de potasse. Formule : $C_8 O_4, K O + 2\ aq.$ (L. GMELIN). Il cristallise en longs prismes orange, à 6 ou à 8 pans; il possède une saveur salpêtrée, n'exerce pas de réaction sur le tournesol, et perd 15 pour cent = 2 atomes d'eau, à une faible chaleur, en devenant jaune citron; lorsqu'on le chauffe plus fortement, il s'enflamme, brûle comme de l'amadou, sans répandre d'odeur empyreumatique, en dégageant de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique, et laissant un résidu formé d'un mélange de carbonate de potasse et de charbon. Le chlore et l'acide nitrique le décomposent avec une faible effervescence, en donnant naissance à des composés cristallins, qui n'ont pas été étudiés.

En versant de l'acide acétique dans une dissolution de croconate de potasse, et ensuite une dissolution étendue et chaude d'acétate de baryte ou de plomb, on obtient des précipités cristallins, micacés, jaune d'or, qui perdent de l'eau quand on les chauffe à 120° et deviennent jaune foncé. Le précipité qu'on obtient avec le sel de plomb est du *croconate neutre de plomb hydraté* :

$$C_8\ O_4,\ Pb\ O + aq.$$

Celui que fournit le sel de baryte est du *croconate neutre de baryte :*

$$C_8\ O_4,\ Ba\ O.$$

La combinaison d'oxide de carbone et de potassium ne contient pas d'acide rhodizonique tout formé; ce dernier ne se produit que par l'action de l'eau. En effet, le développement d'un gaz hydrogéné, qui accompagne la décomposition de cette combinaison par l'eau, est une preuve que le potassium y est contenu à l'état métallique. En exprimant l'oxicarbure de potassium par la formule $C_7\ O_7 + 3\ K$, on aura pour le rhodizonate de potasse : $C_7\ O_7 + 3\ K\ O$; cette dernière formule renferme 3 atomes d'oxigène de plus que la première, qui doivent nécessairement avoir été fournis par 3 atomes d'eau. Dans la décomposition de l'oxicarbure de potassium par l'eau, il se dégage en effet de l'hydrogène, mais ce dernier n'est pas pur, il renferme du carbone. D'après E. DAVY, le gaz, qui se dégage, se distingue de tous les carbures d'hydrogène par la propriété qu'il possède de s'enflammer à la température ordinaire, et de déposer du charbon, quand on le mélange avec un volume égal de chlore. La formation de l'acide rhodizonique n'est donc pas aussi simple qu'elle paraît l'être au premier abord.

On peut considérer l'acide croconique comme une combinaison d'oxide de carbone et d'hydrogène, $C_8\ O_8 + H_2$; sous cette forme, il se rapproche d'un autre acide particulier, l'acide mellitique, qui joue dans toutes ses combinaisons le rôle d'un hydracide contenant également un oxide de carbone pour radical.

Acide mellitique.

Formule de l'acide anhydre : $C_4\ O_3$ (WOEHLER et J.-L.).

Formule de l'acide cristallisé : $C_4\ O_4\ H_2$ ou $C_4\ O_3,\ H_2\ O$ (WOEHLER).

Composition :

4 atomes de carbone	= 305,74	—	42,5
3 atomes d'oxigène	= 300,00	—	41,8
1 atome d'eau	= 112,48	—	15,7
1 atome d'acide mellitique	= 718,22	—	100,0

Il a été découvert par KLAPROTH. Combiné à l'alumine, il constitue un minéral très rare, qui porte le nom de *mellite*.

D'après WOEHLER, la manière la plus avantageuse pour se procurer cet acide, consiste à décomposer le mellitate de plomb par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée fournit, par l'évaporation, une poudre blanche cristalline, qui se dissout dans l'alcool, d'où elle cristallise, par une évaporation lente, en aiguilles groupées en étoiles.

La dissolution aqueuse de ce corps a une saveur très acide et rougit fortement le tournesol. L'acide mellitique sec n'est pas décomposé par l'acide nitrique et l'acide sulfurique, même à la température de l'ébullition ; il supporte une chaleur de 300°, sans s'altérer. Par la distillation sèche, il se décompose en charbon et un sublimé cristallin, sans donner de produits empyreumatiques. Lorsqu'on le fait bouillir dans l'alcool, il paraît qu'il forme avec celui-ci une combinaison particulière.

Mellitates. La formule générale des mellitates séchés à 100°, s'exprime par :

$$C_4\ O_4\ H_2,\ M\ O.$$

La chaleur les décompose. Les sels à base alcaline sont solubles et cristallisables, ceux des autres métaux sont peu solubles ou même insolubles ; la potasse et la soude forment des sels acides.

Le *sel d'argent* subit une décomposition particulière ; à 180°, il perd 1 atome d'eau et devient alors $C_4\ O_4\ Ag$. Comme les sels d'argent, séchés à 100°, ne retiennent pas d'eau, il est très probable que l'hydrogène de l'acide et l'oxigène de l'oxide d'argent se réunissent à cette température pour former de l'eau, et que l'argent entre dans une nouvelle combinaison avec l'oxide de carbone, qui, dans ce cas, joue le même rôle que le chlore dans les sels haloïdes. Cependant, en traitant ce composé par l'hydrogène sulfuré ou l'acide chlorhydrique, on en retire de l'acide mellitique non altéré.

On peut aussi considérer le sel d'argent séché à cette température, comme une combinaison d'oxide d'argent avec un acide $C_4\ O_3$, qui différerait de l'acide oxalique par 2 atomes de carbone en plus.

En chauffant le mellitate d'argent dans un courant de gaz hydrogène sec, on observe que ce sel commence à noircir à 100°. Il se dissout alors dans l'eau avec une couleur brun foncé, en laissant un résidu d'argent métallique. La dissolution, qui renferme du mellitate d'oxide d'argent *au minimum* (Ag_2 O), se décompose par l'évaporation en argent métallique et mellitate d'oxide d'argent *au maximum* (Ag O) (Woehler).

Mellitate d'ammoniaque. Formule : C_4 O_4, Ad H_4 ou C_4 O_3, Ad H_4 O. On l'obtient en faisant digérer le mellite réduit en poudre fine dans du carbonate d'ammoniaque, filtrant pour séparer l'alumine et faisant cristalliser le liquide.

Le mellitate d'ammoniaque cristallise sous deux formes différentes, qui correspondent probablement à des quantités inégales d'eau de cristallisation. Ces deux formes dérivent d'un octaèdre à base rhombe. Les cristaux sont assez grands, brillants, transparents; ils deviennent opaques et laiteux à l'air. Il est assez difficile de les priver d'une petite quantité d'alumine qui se dissout dans le carbonate d'ammoniaque, quand on les prépare. Soumis à la distillation sèche, ils se décomposent en cyanhydrate d'ammoniaque et un sublimé de couleur émeraude.

Mellitate de plomb. Formule : C_4 O_4 H_2, Pb O $=$ C_4 O_3 Pb O, *aq*. On se le procure en ajoutant de l'acide mellitique à de l'acétate de plomb, ou bien en précipitant le mellitate d'ammoniaque par un sel de plomb. Le précipité est blanc, volumineux et se transforme, par la dessiccation, en une poudre pesante et cristalline.

Mellitate d'alumine. Formule : 3 C_4 O_4 H_2, Al_2 O_3 $+$ 18 *aq*. Le *mellite* naturel se trouve en Saxe dans des couches de lignites, cristallisé en octaèdres réguliers de la couleur du miel. Il est insoluble à froid, et se décompose dans l'eau bouillante. D'après Woehler, il est formé de : 1 atome d'alumine, 3 atomes d'acide mellitique, et 18 atomes d'eau, c'est-à-dire, de 14,5 pour cent d'alumine, 41,4 d'acide mellitique et de 44,1 d'eau.

Le mellite n'est décomposé qu'à moitié par l'ammoniaque caustique ou le carbonate d'ammoniaque; en dissolvant le résidu d'hydrate d'alumine dans un peu d'acide nitrique, on obtient des cristaux de mellitate d'alumine, qui donnent du mellitate d'am-

moniaque quand on précipite l'alumine de leur dissolution acide par un excès d'ammoniaque (WOEHLER).

RADICAL CYANOGÈNE.

Formule : $C_2\ N_2 = Cy_2 = 1$ équivalent.
Composition :

2 atomes de carbone	= 152,87 —	36,34
2 atomes d'azote	= 177,04 —	53,66
1 équivalent de cyanog.	= 329,91 —	100,00

Le cyanogène est un radical composé, qui se combine avec l'oxigène, l'hydrogène et avec la plupart des métalloïdes et des métaux ; un grand nombre de ses combinaisons sont analogues aux sels haloïdes, plusieurs d'entre elles ont un caractère tout à fait particulier. Comme radical composé, le cyanogène fournit nécessairement, en se décomposant, un grand nombre de produits, dont nous rattacherons l'histoire à celle des combinaisons appartenant à la série du cyanogène.

La découverte du cyanogène et de ses propriétés chimiques est due à GAY-LUSSAC. Cette découverte a été la plus féconde de toutes celles qui ont été faites en chimie organique.

Le cyanogène s'obtient à l'état pur, en chauffant du cyanure de mercure, parfaitement sec, dans une cornue en verre. On recueille sur du mercure le gaz qui se dégage. Il reste ordinairement dans la cornue, une petite quantité de matière charbonneuse, azotée (*paracyanogène*); tout le mercure se sublime dans le col de la cornue.

C'est un gaz incolore, d'une odeur forte et pénétrante, qui affecte vivement les yeux et les organes olfactifs. Sous une pression de 3 à 4 atmosphères, il se condense en un liquide incolore. Son poids spécifique est de 1,8064. Il est très soluble dans l'eau et encore bien plus soluble dans l'alcool. Il est inflammable et brûle avec une flamme bleuâtre mêlée de pourpre. Il contient

1 volume de carbone et 1 volume d'azote condensés en 1 volume.

Nous indiquerons plus bas les produits que le cyanogène forme en se décomposant (Voir, page 187: *Produits de la décomposition du cyanogène et de ses combinaisons*).

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXIGÈNE.

On connaît trois combinaisons du cyanogène avec l'oxigène, savoir : l'acide cyanique, l'acide fulminique, et l'acide cyanurique.

Ces trois acides, supposés secs, présentent la même composition en centièmes, mais ils diffèrent entre eux par leur molécule. En effet, l'acide cyanique se représente par :

$$C_2\ N_2\ O = Cy_2\ O\ ;$$

l'acide fulminique par :

$$C_4\ N_4\ O_2 = Cy_4\ O_2.$$

Ce dernier est un acide bibasique, dont les sels s'expriment par :

$$Cy_4\ O_2,\ 2\ MO.$$

Enfin, l'acide cyanurique est un acide tribasique, et son équivalent présente la composition suivante :

$$C_6\ N_6\ O_3 = Cy_6\ O_3\ ,$$

et ses sels :

$$Cy_6\ O_3,\ 3\ MO.$$

I. *Acide cyanique.*

Formule : $Cy_2\ O + aq.$

Composition :

1 équivalent de cyanogène	= 321,91 —	60,23
1 atome d'oxigène	= 100,00 =	18,71
1 atome d'eau	= 112,48 —	21,06
1 atome d'hydrate d'acide cyan.	= 534,39 —	100,00

Cet acide a été découvert par WOEHLER. Il se forme lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène sur du carbonate de potasse

chauffé au rouge, ou dans la dissolution d'un alcali. On l'obtient aussi en calcinant certaines combinaisons de cyanogène, au contact de l'air, ou avec du nitrate de potasse, ou avec du peroxide de manganèse, ou enfin, en faisant fondre du mélam, de l'amméline, de la mélamine ou de l'ammélide avec de l'hydrate de potasse. C'est un des produits les plus fréquents qui se forment par la décomposition des substances azotées. Il n'existe pas à l'état anhydre.

Pour le préparer à l'état d'hydrate, on distille l'acide cyanurique sec, en recueillant le produit dans une allonge entourée de glace.

Ainsi obtenu, il constitue un liquide transparent, très volatil, d'une odeur rappelant celle de l'acide acétique ou formique très concentré ; une goutte, versée sur la peau, occasionne des douleurs très vives, en produisant une ampoule comme la brûlure d'un fer chaud. Il se mêle facilement avec l'eau. Peu de temps après sa préparation, il se décompose, avec développement de chaleur, en un corps blanc solide, qui conserve la même composition en centièmes : c'est la *cyamélide*. Sa dissolution aqueuse rougit fortement le tournesol, et se décompose promptement en bicarbonate d'ammoniaque. Cette décomposition s'opère avec le concours de 2 atomes d'eau. En effet :

$$C_2\ N_2\ O,\ H_2\ O + 2\ H_2\ O = C_2\ O_4,\ N_2\ H_6.$$

Cette altération que l'acide cyanique subit par l'influence de l'eau, est cause que l'on ne peut pas extraire l'acide cyanique des cyanates, en les décomposant par un acide.

Cyanates. — Les sels que l'acide cyanique forme avec les bases, sont faciles à reconnaître, par la décomposition particulière qu'ils subissent par les acides. Quelque temps après avoir versé un acide sur un cyanate sec, ou dissous dans l'eau, on remarque une forte effervescence, accompagnée d'une odeur vive et pénétrante d'acide cyanique ; lorsqu'on ajoute alors à la liqueur de l'hydrate de chaux, il se dégage une grande quantité d'ammoniaque, qu'avant la décomposition il est impossible de découvrir par aucun réactif. Les combinaisons de l'acide cyanique avec les alcalis, sont solubles ; toutes les autres sont insolubles. Tous les

cyanates solubles, à l'exception du cyanate d'ammoniaque, se décomposent en ammoniaque et carbonates, quand on fait bouillir leur dissolution aqueuse.

Cyanate d'ammoniaque. Formule : C_2 N_2 O, A*d* HO_2.

L'acide cyanique forme avec l'ammoniaque deux combinaisons différentes ; l'une surtout est remarquable, en ce qu'elle constitue un produit de l'économie animale.

En introduisant, dans une cloche sèche, de l'ammoniaque sèche et de la vapeur d'hydrate d'acide cyanique, ces deux corps se réunissent et produisent une combinaison blanche, lanugineuse et cristalline, qui contient plus d'ammoniaque que ne correspond à un sel neutre.

Ce sel ne diffère pas, pour ses propriétés, des cyanates ordinaires ; traité par un acide, il se décompose avec effervescence; les alcalis en dégagent de l'ammoniaque. Il perd ces propriétés quand on le chauffe légèrement, à l'état sec ou en dissolution ; il abandonne alors de l'ammoniaque et se transforme en urée.

Urée ou cyanate anomal d'ammoniaque.

Formule : C_2 O_2 N_4 H_8.

Composition :

2 atomes de carbone	= 152,88	—	20,19
2 atomes d'oxigène	= 200,00	—	26,42
4 atomes d'azote	= 354,08	=	46,79
8 atomes d'hydrogène	= 49,92	—	6,60
1 atome d'urée	= 756,88	—	100,00

Fourcroy et Vauquelin ont découvert l'urée dans l'urine. Woehler a trouvé la manière de l'obtenir par voie artificielle ; c'est la première matière produite dans l'acte de la vie animale, qu'on soit parvenu à reproduire par des moyens chimiques.

D'après Cap et Henry, l'urée est contenue dans l'urine humaine en combinaison avec l'acide lactique, et avec l'acide hippurique dans l'urine de vache et d'éléphant.

L'urée contient les éléments du cyanate d'ammoniaque, et peut être considérée, d'après Dumas, comme une combinaison

d'amide, contenant le même radical et deux fois autant d'amide que l'oxamide, c'est-à-dire, $2\,CO + 2\,Ad$.

Elle se combine avec la plupart des acides et joue dans ces combinaisons le rôle d'une base.

Pour la préparer, on évapore l'urine fraîche à une douce chaleur, en ayant soin qu'elle n'entre pas en ébullition. On essaie de temps en temps, sur de petites quantités refroidies, si la liqueur concentrée se prend en masse épaisse et cristalline, lorsqu'on la traite par de l'acide nitrique de 1,42. Dès que ce moment est arrivé, on ajoute à la liqueur son volume d'acide nitrique. Les cristaux qui se forment alors, sont une combinaison d'urée et d'acide nitrique. Dans cette opération, il faut prendre garde de ne pas trop élever la température, car l'urine contient des chlorures, qui se décomposent, par l'action de l'acide nitrique et de la chaleur, en chlore et acide nitreux, deux agents qui altèrent très rapidement l'urée. Le nitrate d'urée impur est lavé plusieurs fois avec de l'acide nitrique étendu, puis exprimé entre des doubles de papier ou séché sur des briques; on le redissout ensuite pour le décolorer avec du charbon végétal, et on l'évapore jusqu'à cristallisation. La dissolution des cristaux incolores est enfin traitée par du carbonate de baryte ou du carbonate de potasse, jusqu'à neutralisation parfaite. Le nitrate de baryte ou de potasse cristallise alors le premier, tandis que l'urée reste dans les eaux mères. On purifie les cristaux d'urée du nitrate de baryte ou de potasse qui y adhère, en les dissolvant dans l'alcool à la température ordinaire, qui ne dissout pas ces sels. La dissolution alcoolique fournit par l'évaporation l'urée en cristaux parfaitement purs.

D'après Berzélius, on obtient aussi l'urée à l'état de pureté, en traitant l'urine concentrée par une dissolution saturée d'acide oxalique; il se précipite alors de l'oxalate d'urée, que l'on décompose, après l'avoir décoloré par du charbon, en le faisant digérer avec de la craie en poudre. L'oxalate de chaux insoluble se précipite et l'urée reste en dissolution.

On peut encore préparer l'urée en décomposant le cyanate d'argent par du chlorhydrate d'ammoniaque, ou bien en traitant

le cyanate de plomb par de l'ammoniaque caustique ou du carbonate d'ammoniaque.

L'urée cristallise en prismes quadrilatères, aplatis, incolores et transparents ; sa pesanteur spécifique est de 1,35 ; elle est soluble dans son poids d'eau froide, en toute proportion dans l'eau bouillante, dans 4 à 5 parties d'alcool froid et dans 2 parties d'alcool bouillant. La dissolution aqueuse a une saveur fraîche, semblable à celle du salpêtre, irritante et amère. Elle est inaltérable dans l'air sec et se liquéfie à l'air humide ; à 120° elle entre en fusion et donne naissance à une liqueur incolore ; à une température plus élevée, elle se décompose en ammoniaque, cyanate d'ammoniaque et acide cyanurique solide. A froid, les alcalis n'en dégagent pas d'ammoniaque.

Elle se combine avec plusieurs acides sans se décomposer et forme des combinaisons salines cristallisables.

Quand on évapore une dissolution d'urée avec du nitrate d'argent, elle se décompose en nitrate d'ammoniaque et cyanate d'argent cristallin ; traitée de même avec l'acétate de plomb, elle fournit du carbonate de plomb et de l'acétate d'ammoniaque. L'acide nitreux la décompose instantanément en volumes égaux d'azote et d'acide carbonique ; avec le chlore, elle se décompose en acide chlorhydrique, azote et acide carbonique. Lorsqu'on la fait fondre avec des alcalis hydratés ou qu'on la dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, elle s'associe les éléments de 2 atomes d'eau et se convertit en acide carbonique et ammoniaque.

Nitrate d'urée. Il cristallise en paillettes brunes, d'un éclat nacré, quand il est récemment précipité de l'urine. Il perd cet aspect peu à peu par la purification. Une dissolution d'urée pure donne, avec l'acide nitrique, un précipité grenu cristallin, d'un blanc éclatant, qui se dissout dans 8 parties d'eau froide. Il est plus soluble dans l'eau chaude, et cristallise de cette dissolution en lames larges et transparentes. Il n'est pas décomposé par l'acide nitrique bouillant. D'après REGNAULT, il contient des poids atomiques égaux d'acide nitrique, d'urée et d'eau.

Oxalate d'urée. Il cristallise en longs prismes minces, allongés, transparents, très peu solubles dans l'eau et ayant une saveur

acide; il contient, d'après REGNAULT, des poids atomiques égaux d'acide oxalique, d'urée et d'eau.

Par la décomposition réciproque de l'oxalate d'urée et du sulfate, de l'hippurate ou du lactate de chaux, etc., on obtient de l'oxalate de chaux, du sulfate, de l'hippurate et du lactate d'urée, etc., qui peuvent être obtenus à l'état cristallisé (CAP et HENRY).

Cyanate de potasse.—Formule: $Cy_2 O + K O$. On le prépare en grillant du ferrocyanure de potassium bien pulvérisé jusqu'à la chaleur rouge dans un plat en tôle et agitant la masse continuellement. Le cyanure de potassium du ferrocyanure se transforme par le grillage en cyanate de potasse, en absorbant l'oxigène de l'air. Lorsque la masse commence à s'agglutiner par la fusion du cyanate, on la pulvérise avec soin et on l'épuise à chaud par de l'alcool de 80 centièmes. La liqueur filtrée dépose, par le refroidissement, des cristaux de cyanate de potasse. On l'obtient aussi en grillant un mélange intime de 4 parties de ferrocyanure de potassium et 1 partie de peroxide de manganèse. Un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium et d'une partie de peroxide de manganèse prend feu par le contact d'un corps en ignition et continue à brûler; le résidu est brun et consiste en cyanate de potasse, carbonate de potasse et oxide de manganèse. Le cyanate de potasse peut également s'obtenir à l'état de parfaite pureté, si à de l'hydrate de potasse maintenu en fusion dans un vase d'argent, on ajoute peu à peu du mélam, de l'amméline ou de l'ammélide, tant qu'il s'en dissout. La masse fondue est du cyanate de potasse pur, qui se prend en cristaux par le refroidissement.

Le cyanate de potasse cristallise de sa dissolution alcoolique en lames transparentes, anhydres, qui ressemblent au chlorate de potasse. Ces lames se transforment peu à peu dans l'air humide en bicarbonate de potasse, sans changer de forme; cette métamorphose est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque. Il est très soluble dans l'eau froide; la dissolution se décompose peu à peu en carbonate de potasse et ammoniaque; l'action est plus rapide quand on chauffe légèrement.

Par la chaleur, il fond, sans perdre de poids, en une liqueur qui, par le refroidissement, se prend en masse cristalline.

Quand on triture ensemble du cyanate de potasse sec et de

l'acide oxalique également desséché, il y a décomposition : il se forme de l'oxalate de potasse, et l'acide cyanique devenu libre se transforme en *cyamélide*.

En ajoutant à une dissolution concentrée de cyanate de potasse une quantité convenable d'acide acétique ou d'un acide minéral étendu, de manière à ne pas décomposer complétement le sel, on obtient un précipité de cyanurate acide de potasse.

Cyanates d'argent et de plomb.— Ce sont des précipités blancs, anhydres, insolubles dans l'eau, que l'on obtient en précipitant une dissolution de cyanate neutre de potasse par des sels solubles d'argent ou de plomb. Tous les deux contiennent des poids atomiques égaux d'acide cyanique et d'oxide métallique. Le cyanate d'argent est très soluble dans l'ammoniaque, et se combine avec ce dernier en donnant naissance à des cristaux blancs incolores; ces cristaux, exposés à la chaleur, perdent l'ammoniaque, et laissent un résidu de cyanate d'argent pur. Par l'action de la chaleur, le cyanate d'argent sec détonne faiblement et se transforme en acide cyanique, acide carbonique, azote, tandis qu'il reste du cyanure d'argent *au minimum* $Ag_2\ Cy_2$, correspondant à l'oxide *au minimum* $Ag_2\ O$.

II. *Acide fulminique.*

Formule : $Cy_4\ O_2 = C_4\ N_4\ O_2$.

Composition :

2 équiv. de cyanogène	= 659,82 —	67,74
2 at. d'oxigène	= 200,00 —	23,26
1 at. d'acide fulminique supposé anhydre	= 859,82 —	100,00

L'acide fulminique est un acide bibasique, découvert par Gay-Lussac et J. L.

Il se forme quand on traite le nitrate d'argent ou de mercure par un excès d'acide nitrique et d'alcool; dans ce cas, il se dégage de l'aldéhyde, de l'éther nitrique, de l'éther formique, tandis que le fulminate d'argent ou de mercure se précipite de la liqueur bouillante, sous forme de cristaux confus.

L'acide nitrique produit avec l'alcool, d'un côté de l'acide nitreux, et de l'autre de l'aldéhyde, de l'acide formique et de l'acide

oxalique. En présence de l'oxide d'argent ou de mercure, 2 atomes d'acide nitreux se décomposent, avec 1 atome d'éther de l'alcool, en eau et acide fulminique qui se combine à l'oxide métallique.

Acide nitreux.	Éther.	Acide fulminique.
$N_4\ O_6$	$+ C_4\ H_{10}\ O =$	$N_4\ C_4\ O_2 + 5\ H_2\ O.$

En faisant passer la vapeur d'acide nitreux dans une dissolution saturée de nitrate d'argent dans l'alcool, on obtient immédiatement un précipité de fulminate d'argent.

On ne peut pas isoler l'acide fulminique des bases avec lesquelles il est combiné ; au moment même où il en est séparé par un acide plus fort, il se décompose en acide cyanhydrique et d'autres produits.

L'acide chlorhydrique décompose le fulminate d'argent en chlorure d'argent, acide cyanhydrique et un nouvel acide qui contient du chlore (Voir, p. 134, *acide chlorocyanhydrique*). La même décomposition a lieu avec l'acide iodhydrique et l'acide sulfhydrique. L'acide oxalique et l'acide sulfurique décomposent le fulminate d'argent et celui de cuivre sans effervescence, mais avec dégagement d'acide cyanhydrique, formation d'ammoniaque et d'autres produits.

Fulminates. — Les fulminates contiennent ou 2 atomes de base fixe, comme les sels neutres, ou 1 atome de base fixe et 1 atome d'eau ; les derniers possèdent une réaction acide. Les 2 atomes de base fixe peuvent être représentés par 2 atomes d'oxide du même métal facilement réductible, ou par 2 atomes d'oxide de deux métaux différents aussi très réductibles. Ainsi, par exemple, 2 atomes d'oxide de cuivre, 2 atomes d'oxide d'argent, 2 atomes d'oxide de mercure, ou bien 1 atome d'oxide de cuivre et 1 atome d'oxide d'argent, peuvent en se combinant avec 1 atome d'acide fulminique former un sel neutre. Les fulminates à base alcaline renferment 1 atome d'un oxide alcalin et 1 atome d'un oxide facilement réductible, par exemple 1 atome d'oxide d'argent et 1 atome de potasse, de baryte, de strontiane, ou d'oxide de zinc.

Il n'existe pas de fulminates à deux bases alcalines ; lorsqu'on traite par un alcali un fulminate de la première classe qui contient 2 atomes d'oxide d'argent ou d'oxide de mercure, la moitié de

l'oxide seulement est remplacée par un équivalent d'alcali. Cette propriété singulière semble indiquer qu'il y a un rapport plus intime qu'on ne le pense ordinairement, entre les acides et l'oxigène des oxides avec lesquels ils se combinent.

En effet, nous avons vu, page 7, qu'on peut considérer les sels comme des combinaisons de métaux avec des radicaux particuliers, formés par l'oxigène de la base et les éléments de l'acide anhydre; ainsi lorsque l'affinité du métal pour l'oxigène, avec lequel il est combiné, est très considérable, la formation du radical ne peut avoir lieu; ou bien, ce qui revient au même, lorsque l'oxide du métal facilement réductible est déplacé par un autre oxide qui retient l'oxigène avec beaucoup d'énergie, la décomposition du sel en est la conséquence.

La composition des fulminates peut s'exprimer par les formules suivantes :

a) Sels neutres :

$$Cy_4\ O_2 + 2\ MO$$

b) Sels acides :

$$Cy_4\ O_2 + \left\{ \begin{array}{l} MO \\ aq. \end{array} \right.$$

c) Sels doubles :

$$Cy_4\ O_2 + \left\{ \begin{array}{l} MO \\ mO \end{array} \right.$$

Fulminate de protoxide de mercure. — Formule : $Cy_4\ O_2$, $2\ Hg_2\ O$. Il a été découvert par HOWARD.

On prépare ce sel en dissolvant 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,36; après avoir ajouté à la dissolution 11 parties d'alcool dé 80 centièmes, on chauffe le tout au bain-marie. Au bout de quelques instants, il y a une vive réaction : il se précipite du mercure métallique, dont une partie s'échappe avec les vapeurs d'éther nitreux, et il se forme bientôt des cristaux durs et opaques de fulminate de mercure, qu'on lave et sèche sur du papier à la température ordinaire. En dissolvant ce sel dans l'eau bouillante, on le prive du mercure métallique dont il est souillé, et on l'obtient alors en aiguilles fines, blanches et soyeuses.

Ce sel se décompose par le choc, ou lorsqu'on le frotte en-

tre deux corps durs, avec une violente détonation. Projeté sur des charbons ardents, il brûle avec une flamme bleue et ne produit qu'une faible explosion. On s'en sert comme amorce pour les fusils à percussion. Pour le préparer à cet usage, on broie le sel avec 30 pour cent d'eau sur une plaque de marbre, avec un pilon en bois ; quand il est très divisé, on ajoute 6 parties de salpêtre, avec lequel on forme une pâte, que l'on introduit dans des capsules de cuivre.

Fulminate d'argent.—Formule : $Cy_4\ O_2, 2\ Ag\ O$.— On le prépare en dissolvant à une douce chaleur 1 partie d'argent (de 90 pour cent d'argent fin) dans 10 parties d'acide nitrique de 1,36 ou 1,38 ; on verse ensuite la dissolution dans 20 parties d'alcool de 85 ou 90 pour cent. Dès que le mélange exposé à une douce chaleur entre en ébullition, on l'éloigne du feu et on l'abandonne à lui-même jusqu'à ce qu'il soit refroidi. La liqueur se trouble alors, et dépose du fulminate d'argent sous forme d'aiguilles fines, brillantes, d'un blanc éblouissant ; quand elles sont lavées et séchées, elles présentent un poids égal à celui de l'argent métallique qu'on a employé.

Le fulminate d'argent est peu soluble à froid, et se dissout complétement dans 36 parties d'eau bouillante. L'acide nitrique ne le décompose pas ; il détonne encore plus facilement que le fulminate de mercure par le frottement, le choc ou le contact avec l'acide sulfurique. Les alcalis caustiques précipitent la moitié de l'argent à l'état d'oxide d'argent ; le chlorure de barium et le chlorure de potassium précipitent la même quantité d'argent à l'état de chlorure. On obtient ainsi des fulminates à deux bases différentes ; l'acide nitrique en précipite du fulminate acide d'argent, qui est cristallisable et plus soluble que le sel neutre.

Fulminate de cuivre. — Formule : $Cy_4\ O_2,\ 2\ Cu\ O$.— En faisant digérer du fulminate d'argent ou de mercure avec du cuivre métallique, on produit ce composé. Les cristaux de ce sel sont verts à l'état sec ; ils se dissolvent facilement dans l'eau, et détonnent en produisant une flamme verte.

Fulminate de zinc. — Formule : $Cy_4\ O_2,\ 2\ Zn\ O$.— D'après E. Davy, il s'obtient lorsqu'on fait digérer le fulminate de mercure avec du zinc métallique. La dissolution ne contient plus au-

cune trace de mercure; la baryte en précipite la moitié du zinc. On obtient ainsi du fulminate double de zinc et de baryte; en en précipitant la baryte par l'acide sulfurique, on trouve dans la dissolution du fulminate acide de zinc, que E. DAVY avait pris pour de l'acide fulminique pur, mais dans lequel FEHLING a constaté la présence de l'oxide de zinc, au moyen du sulfure d'ammonium et des autres réactifs connus, après avoir détruit préalablement l'acide fulminique auquel il était combiné.

Acide chlorocyanhydrique.

Formule : $C_2\,N_2\,Cl_{10} + H_4$ (?) (GAY-LUSSAC et J. L.).

C'est un produit de la décomposition du fulminate d'argent par l'acide chlorhydrique.

En ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique à du fulminate d'argent, on obtient d'abord du fulminate acide d'argent, qui se décompose plus tard, par une nouvelle portion d'acide chlorhydrique, en acide cyanhydrique, chlorure d'argent et un nouvel acide qui contient du chlore, du cyanogène et de l'hydrogène.

Cet acide a une saveur à la fois stiptique et douceâtre; il ne précipite pas l'argent de ses dissolutions, et se décompose par la chaleur en ammoniaque et d'autres produits qui n'ont pas été examinés. La même décomposition a lieu quand on le neutralise par la potasse et que l'on évapore cette dissolution.

Cet acide contient 10 atomes de chlore, et présente probablement la composition : $C_2\,N_2\,Cl_{10} + H_4$.

1 atome de fulminate d'argent se décompose avec 7 équivalents d'acide chlorhydrique en 4 atomes d'eau, 2 atomes de chlorure d'argent, 1 équivalent d'acide cyanhydrique, et 1 atome du nouvel acide :

$$\left.\begin{matrix} C_4\,N_4\,O_2 + 2\,Ag\,O \\ +\,7\,Cl_2\,H_2 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{array}{llllll} \text{1 équiv. d'acide} & & & & & \\ \quad\text{cyanhydrique} & C_2\,N_2 & & H_2 & & \\ \text{1 équiv. d'acide.} & & & & & \\ \text{chlorocyanhydr.} & C_2\,N_2 & Cl_{10} & H_4 & & \\ \text{4 équiv. d'eau} & & & H_8 & O_4 & \\ \text{2 éq. de chlorure} & & & & & \\ \quad\text{d'argent} & & Cl_4 & & & Ag_2 \\ \hline & C_4\,N_4 & Cl_{14} & H_{14} & O_4 & Ag_2 \end{array}\right.$$

III. *Acide cyanurique.*

Formule de l'acide cristallisé dans l'eau : $Cy_6\,O_3,\,3\,H_2\,O + 4\,aq.$

Composition :

3 équivalents de cyanogène	=	989,73
3 at. d'oxigène	=	300,00
3 at. d'eau.	=	337,44
1 at. d'acide cyanurique hydraté	=	1627,17
4 at. d'eau de cristallisation	=	449,92
1 at. d'hyd. d'acide cyanurique cristallisé	=	2077,09

L'acide cyanurique est un acide tribasique, découvert par SCHÉELE dans la distillation de l'acide urique ; plus tard, SÉRULLAS l'obtint par un autre procédé et le décrivit sous le nom d'acide cyanique. Sa véritable constitution et ses propriétés furent établies par WOEHLER et J. L.

Ce corps se forme dans une foule de circonstances ; ainsi, dans la décomposition du chlorure solide de cyanogène par l'eau, celle des cyanates solubles par les acides étendus, la distillation de l'acide urique, la décomposition de l'urée par la chaleur, enfin dans celle du mélam, de la mélamine, de l'ammélide et de l'amméline par des acides.

Pour le préparer, on dissout du mélam sec dans de l'acide sulfurique concentré, à l'aide d'une douce chaleur ; on verse la dissolution dans 20 ou 30 parties d'eau et on maintient ce mélange, pendant plusieurs jours, à une température voisine de l'ébullition, jusqu'à ce qu'enfin de petites portions prises pour essai, ne produisent plus de précipité blanc par l'ammoniaque. On évapore ensuite pour faire cristalliser ; les cristaux obtenus sont purifiés par une nouvelle cristallisation. Le mélam, en se dissolvant dans l'acide sulfurique, se transforme en ammélide qui, elle-même, en présence de l'acide étendu d'eau, se décompose en ammoniaque et acide cyanurique.

Cette décomposition deviendra évidente par les équations suivantes :

Mélam.		Eau.		Ammélide.		Ammoniaq.
$C_{12}\,N_{22}\,H_{18}$	+	$6\,H_2\,O$	=	$C_{12}\,N_{18}\,H_{18}\,O_6$	+	$2\,N_2\,H_6$

Ammélide.		Acide cyanur.	Ammoniaq.
$C_{12} N_{18} H_{18} O_6$	$=$	$C_{12} N_1, O_6 +$	$5 N_2 H_6$.

Une autre méthode consiste à chauffer l'urée au-delà de son point de fusion, jusqu'à ce qu'elle soit complétement transformée en une masse sèche, blanche ou blanc grisâtre; on dissout celle-ci dans de l'acide sulfurique concentré, et on la traite goutte à goutte par de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle soit complétement décolorée; on y ajoute alors un volume égal d'eau, et par le refroidissement, on obtient des cristaux d'acide cyanurique pur.

3 atomes d'urée contiennent les éléments de 1 atome d'acide cyanurique et de 3 équivalents d'ammoniaque; en effet :

$$3(C_2 O_2 N_4 H_8) = C_6 O_6 N_{12} H_{24}$$
$$= C_6 N_6 O_3 + 3 H_2 O + 3 N_2 H_6.$$

A une température élevée, la plus grande partie de l'ammoniaque s'échappe à l'état de gaz, une petite portion reste en combinaison avec l'acide cyanurique.

L'acide cyanurique est sans couleur ni odeur; il a une saveur faible, rougit légèrement le tournesol, est peu soluble à froid, et se dissout dans 24 parties d'eau bouillante. Les cristaux obtenus de la dissolution aqueuse se présentent sous forme de prismes obliques à base rhombe; ils contiennent 4 atomes=21,66 pour cent d'eau de cristallisation, qu'ils abandonnent, quand on les expose à l'air à la température ordinaire; par une élévation de température, ils perdent leur eau plus rapidement et tombent en poussière. L'acide séché à 100° contient 3 atomes d'eau d'hydrate. On l'obtient cristallisé et sans eau de cristallisation, par le refroidissement d'une dissolution concentrée et bouillante dans l'acide nitrique ou chlorhydrique. L'acide cyanurique hydraté cristallise en octaèdres raccourcis, le plus souvent en prismes quadrilatères obliques, terminés par un sommet dièdre. 1 atome d'acide cyanurique se décompose par la distillation sèche en 3 atomes d'acide cyanique hydraté, dont il contient les éléments. Il se dissout, sans altération, à l'aide de la chaleur, dans les acides énergiques, mais il en est décomposé par une ébullition prolongée, en acide carbonique et ammoniaque.

Cyanurates. L'acide cyanurique se combine avec 3 atomes de base pour former les cyanurates. Ces 3 atomes de base sont représentés, dans l'acide, par 3 atomes d'eau d'hydrate. Cette eau est remplacée en totalité ou en partie par les oxides métalliques. Les oxides alcalins forment avec l'acide cyanurique deux séries de sels; dans l'une, le sel contient 1 atome d'oxide métallique et 2 atomes d'eau; dans l'autre, 1 atome d'acide est combiné avec 2 atomes d'oxide métallique et 1 atome d'eau; c'est exactement comme dans les phosphates correspondants. Les sels à 3 atomes de métal alcalin n'existent pas. Le sel d'argent contient 3 atomes d'oxide d'argent; il est anhydre et possède exactement la même composition en centièmes que le cyanate et le fulminate du même métal; ces sels diffèrent cependant par leur mode de constitution.

Les formules générales des cyanurates sont donc les suivantes :

a) Sels unibasiques :

$$Cy_6\ O_3 + \left\{ \begin{array}{l} MO \\ 2\ aq. \end{array} \right.$$

b) Sels bibasiques :

$$Cy_6\ O_3 + \left\{ \begin{array}{l} 2\ MO \\ aq. \end{array} \right.$$

c) Sels tribasiques :

$$Cy_6\ O_3 + 3\ MO.$$

Tous les cyanurates sont décomposés par les acides chlorhydrique et nitrique. L'acide cyanurique, qui cristallise d'une dissolution d'un cyanurate à laquelle on a ajouté de l'acide, ne contient plus aucune trace des oxides métalliques avec lesquels il était combiné. Les sels à bases alcalines fondent par la chaleur et laissent un résidu de cyanate alcalin, tandis qu'il se dégage du cyanate d'ammoniaque, de l'hydrate d'acide cyanique, de l'acide carbonique et de l'azote.

Cyanurate d'ammoniaque.—Il cristallise en prismes blancs, très brillants, efflorescents à l'air, et perdant de l'ammoniaque par la chaleur; séché dans le vide, il contient les éléments de 1 atome d'acide cyanurique hydraté, 1 équivalent d'ammoniaque et 1 atome d'eau.

Cyanurates de potasse. — Formule du sel à 1 atome de base fixe :

$$Cy_6\,O_3 + \left\{ \begin{array}{l} 2\,H_2\,O \\ \;\;K\;\;O \end{array} \right.$$

La meilleure manière de l'obtenir est d'ajouter à une dissolution saturée d'acide cyanurique et bouillante, une quantité de potasse insuffisante pour la neutraliser. Ce sel se précipite alors sous forme de cubes blancs, brillants, très peu solubles. Sa dissolution aqueuse possède une réaction acide. Lorsqu'on ajoute à une dissolution aqueuse et concentrée de cyanate de potasse, de l'acide acétique ou nitrique par petites portions, l'acide cyanique déplacé s'empare d'une portion de cyanate de potasse non décomposé et se précipite comme cyanurate de potasse, en produisant une bouillie épaisse. En dissolvant ce cyanurate dans de la potasse caustique, on obtient, en ajoutant de l'alcool, un précipité de cyanurate de potasse à 2 atomes de base fixe :

$$Cy_6\,O_3 + \left\{ \begin{array}{l} 2\,K\;\;O \\ \;\;H_2\,O \end{array} \right.$$

Ce dernier sel cristallise en aiguilles blanches. Sa dissolution aqueuse possède une réaction alcaline ; elle se décompose par l'évaporation en potasse libre et cyanurate de potasse à 1 atome de base fixe.

Cyanurates d'argent. — Il existe deux combinaisons d'acide cyanurique avec l'oxide d'argent, dont voici les formules :

$$\text{Sel A} = Cy_6\,O_3 + \left\{ \begin{array}{l} \;\;H_2\,O \\ 2\,Ag\,O \end{array} \right.$$

$$\text{Sel B} = Cy_6\,O_3 + \;\; 3\,Ag\,O$$

Le sel A s'obtient en précipitant une dissolution de cyanurate de potasse par du nitrate d'argent. Le précipité blanc contient 2 atomes d'oxide d'argent et 1 atome d'eau d'hydrate ; chauffé à l'état sec, il abandonne de l'acide cyanique hydraté. On se procure le sel B à 3 atomes d'oxide d'argent, en traitant une dissolution bouillante de cyanurate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque, par du nitrate d'argent ; ce sel est insoluble dans l'eau,

très peu soluble dans l'acide nitrique étendu ; il ne se décompose pas à 300° ; il est blanc et noircit à la lumière ; par la calcination, il abandonne de l'acide carbonique, de l'azote et laisse un résidu de cyanure d'argent, qui ne contient que la moitié du cyanogène du cyanure ordinaire ($Ag_2\,Cy_2$).

Cyamélide.

Formule probable : $C_2\,O_2 + N_2\,H_2$.

Synonyme : *acide cyanurique insoluble.*

L'hydrate d'acide cyanique anhydre, récemment préparé, se transforme, au bout de peu de temps, en une masse dure et blanche qui ressemble à de la porcelaine ; c'est la *cyamélide.* Elle est insoluble dans l'eau, les acides étendus, l'alcool et l'éther ; elle se dissout dans les alcalis caustiques, en se décomposant en ammoniaque, cyanates et cyanurates alcalins. L'acide sulfurique concentré la dissout et la décompose, à l'aide de la chaleur et avec le concours des éléments de 2 atomes d'eau, en acide carbonique et ammoniaque. Soumise à la distillation sèche, la cyamélide se transforme en hydrate d'acide cyanique. Ces deux décompositions s'expliquent facilement, en considérant que la cyamélide présente la même composition que l'acide cyanique.

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide cyanhydrique.

Synonyme : *Acide prussique.*

Formule : $Cy_2\,H_2 = C_2\,N_2\,H_2$.

Composition :

1 équiv. de cyanogène	= 329,910	—	96,36
1 équiv. d'hydrogène	= 12,479	—	3,64
1 équiv. d'acide cyanhydrique	= 442,389	—	100,00

Il été découvert par SCHEELE ; GAY-LUSSAC en a fait connaître la nature et les propriétés chimiques. Il est contenu tout formé dans l'eau distillée des feuilles et des fleurs de plusieurs fruits à noyaux. Il se forme par la distillation sèche de plusieurs

substances azotées, par celle du formiate d'ammoniaque, par l'action des acides sur les cyanures alcalins, et dans beaucoup d'autres circonstances.

L'acide anhydre s'obtient, en distillant à une douce chaleur 15 parties de ferrocyanure de potassium bien pulvérisé, avec un mélange de 9 parties d'acide sulfurique et 9 parties d'eau. Il faut recueillir le produit dans un récipient bien refroidi, contenant 5 parties de chlorure de calcium concassé. On arrête la distillation dès que le chlorure de calcium est couvert par le liquide passé dans le récipient, d'où on le décante dans un flacon bien bouché (TRAUTWEIN).

Le ferrocyanure de potassium contient du cyanure de potassium qui se décompose par l'acide sulfurique étendu, en sulfate de potasse et acide cyanhydrique; ce dernier passe dans le récipient en entraînant un peu d'eau que le chlorure de calcium absorbe.

On obtient aussi l'acide cyanhydrique anhydre en décomposant le cyanure de mercure par de l'acide chlorhydrique très concentré ou par de l'acide sulfhydrique sec.

A la température ordinaire, l'acide cyanhydrique est un liquide limpide, sa densité à 18° est de 0,6967; — à 15° c., il se prend en une masse fibreuse solide. Il bout à 26°,5; il se mêle en toute proportion avec l'eau, l'alcool et l'éther. La densité de sa vapeur est de 0,9476, représentant 4 volumes; le calcul donne le nombre $\frac{3,7751}{4} = 0,9437$. Il rougit à peine le tournesol; il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche très vive; il a une odeur suffocante particulière, très pénétrante, analogue à celle des amandes amères; sa vapeur provoque le larmoiement; sa saveur est très amère et brûlante. C'est un des poisons les plus violents sa vapeur tue immédiatement quand on la respire. Les contre-poisons à employer dans ces sortes d'accidents sont l'ammoniaque ou une dissolution aqueuse de chlore.

D'après SCHULZ, l'acide cyanhydrique ne se solidifie à — 15° qu'en vertu d'une petite quantité d'eau qu'il contient; parfaitement privé d'eau, il est, selon lui, encore liquide à — 49°. Quand il est tout à fait pur, il se décompose très facilement, surtout par l'action de la lumière; il se forme alors de l'ammoniaque et un précipité brun. On peut prévenir cette décomposition en ajoutant

à l'acide une petite quantité d'un acide étranger. En présence de l'eau, les acides inorganiques concentrés le décomposent rapidement en ammoniaque et acide formique; 3 atomes d'eau et 2 atomes d'acide cyanhydrique renferment les éléments de 1 atome d'acide formique et 1 équivalent d'ammoniaque :

1 équiv. d'acide cyanhydrique	$N_2 C_2 H_2$	=	1 équiv. d'ammoniaque	$N_2 \quad H_6$
3 équiv. d'eau	$H_6 O_3$		1 équiv. d'acide formique	$C_2 H_2 O_3$
	$N_2 C_2 H_8 O_3$			$N_2 C_2 H_8 O_3$

Lorsqu'on chauffe du potassium dans la vapeur d'acide cyanhydrique, il se transforme en cyanure de potassium, en dégageant l'hydrogène de l'acide. La chaux et la baryte caustique, chauffées au rouge dans la vapeur d'acide cyanhydrique, l'absorbent en dégageant de l'hydrogène pur; ces oxides se changent par là en un mélange de cyanures et de cyanates. Le chlore décompose l'acide cyanhydrique en acide chlorhydrique et chlorure de cyanogène.

Acide cyanhydrique aqueux. — Cet acide, employé en médecine, s'obtient en décomposant, par l'acide sulfhydrique, une dissolution de 1 partie de cyanure de mercure dans 8 parties d'eau. Quand la dissolution est sursaturée d'hydrogène sulfuré, on neutralise l'excès d'acide sulfhydrique par du carbonate de plomb et on filtre. La liqueur claire que l'on obtient contient environ $^1/_{40}$ d'acide cyanhydrique anhydre. Par la décomposition du cyanure de mercure, la liqueur devient noire comme de l'encre, et ne se clarifie le plus souvent que lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'un acide inorganique. Le liquide renferme ordinairement une petite quantité d'acide sulfocyanhydrique.

D'après GEIGER, on l'obtient de la même force et parfaitement pur, en distillant 4 parties de ferrocyanure de potassium avec 18 parties d'eau et 2 parties d'acide sulfurique hydraté. On met 20 parties d'eau dans le récipient, et on distille jusqu'à ce que ces 20 parties aient augmenté de 18 parties, ainsi jusqu'à ce que l'on ait dans le récipient 38 parties de liquide. La distillation se fait très bien dans un bain de chlorure de calcium. Pour savoir quand

il faut arrêter la distillation, on prend pour récipient un flacon cylindrique, auquel on a désigné par une marque le point où s'arrête le niveau des 38 parties d'eau.

Pour préparer le même acide, CLARK dissout 1 partie d'acide tartrique cristallisé, dans 40 parties d'eau, et y ajoute 2 $^2/_3$ parties de cyanure de potassium en gros morceaux. Le mélange est maintenu à une température très basse et agité de temps en temps. L'acide ainsi obtenu contient 3 pour cent d'acide cyanhydrique sec, et 2 $^1/_2$ ou 3 grains de tartrate acide de potasse par once.

Pour préparer l'acide cyanhydrique employé en médecine, on mélange, d'après MAGENDIE, 1 volume d'acide cyanhydrique anhydre avec 6 volumes d'eau; ou bien en poids, 1 partie d'acide cyanhydrique anhydre avec 8 $^1/_2$ parties d'eau.

Les propriétés de l'acide cyanhydrique, en dissolution dans l'eau, sont tout à fait semblables à celles de l'acide anhydre; l'odeur, la saveur et les propriétés vénéneuses varient suivant le degré de concentration. Quand il est parfaitement pur, il se décompose tout aussi facilement que l'acide anhydre, en devenant d'abord brun, puis noir.

Préparation d'un acide cyanhydrique d'une concentration voulue. — Toutes les méthodes que l'on suit pour préparer, par distillation, ce corps si énergique et si dangereux, ne le donnent jamais d'une même force; même en ne négligeant aucune précaution, on n'obtient qu'un produit qui renferme les $^4/_5$ de l'acide anhydre, qu'il devrait contenir d'après le calcul. Cette perte provient sans contredit de la grande volatilité de ce corps, ou, si l'on s'est servi du ferrocyanure de potassium pour le préparer, de ce qu'une partie de la potasse reste à l'état de cyanure de potassium en combinaison avec le cyanure de fer. Il est donc préférable de préparer un acide plus concentré, d'en déterminer la quantité d'acide anhydre par des essais, et d'y ajouter de l'eau jusqu'à ce qu'on arrive au degré de concentration prescrit par la pharmacopée du pays.

A cet effet, on distille 2 parties de ferrocyanure de potassium avec 1 partie d'acide sulfurique concentré et 2 parties d'eau. La distillation s'opère dans un bain de chlorure de calcium et doit être poussée jusqu'à siccité. On recueille le produit dans un ap-

pareil convenablement refroidi et contenant 2 parties d'eau ; on a ainsi, après la distillation, 4 ou 4 ½ parties de liquide, dont la quantité d'acide anhydre varie entre 16 et 20 pour cent, suivant le degré de froid dans lequel l'appareil a été maintenu. Voici maintenant de quelle manière on en détermine le titre :

On pèse 1 gros = 60 grains du produit obtenu, dans un flacon qui contient une dissolution étendue de nitrate d'argent ; après s'être assuré par une petite quantité de nitrate d'argent que l'acide cyanhydrique est complétement précipité, on recueille le précipité sur un filtre pesé ; quand il est bien lavé, on le sèche et on en détermine le poids. L'excès de poids du filtre représente le poids du précipité. Trois parties du précipité correspondent à 1 partie d'acide cyanhydrique. Ainsi, par exemple, si on avait obtenu 52 grains de cyanure d'argent, 60 grains de l'acide cyanhydrique essayé contiendraient 1,04 grains d'acide anhydre et 49,6 grains d'eau.

Supposons maintenant que l'on veuille préparer, d'après le précepte d'une pharmacopée quelconque, un acide cyanhydrique renfermant 3 pour cent d'acide anhydre, par conséquent 97 pour cent d'eau, il faudra, en se servant de l'acide cyanhydrique préparé précédemment, et dont le titre est connu, raisonner de la manière suivante : si pour 3 d'acide cyanhydrique il faut 97 d'eau, pour 10,4 d'acide cyanhydrique il en faudra x, c'est-à-dire $\frac{97 \cdot 10,4}{3} = 336,2$. Par conséquent, il faut ajouter 336,2 parties d'eau à 10,4 parties d'acide cyanhydrique anhydre, pour avoir un produit contenant 3 pour cent d'acide anhydre. Or l'acide que l'on a préparé précédemment contient 10,4 d'acide anhydre et 49,6 d'eau ; ainsi, pour parvenir au degré de concentration voulue, il faut ajouter à chaque gros du premier acide 336,2 — 49,6 = 286,6 grains d'eau.

Cette méthode sert aussi à reconnaître la force d'un acide cyanhydrique quelconque. 100 grains d'un acide cyanhydrique, qui contient 3 pour cent d'acide anhydre, produit 15 grains de cyanure d'argent, quand on le traite par le nitrate d'argent.

Ce procédé est indépendant de toutes les circonstances qui pourraient influer sur l'efficacité de ce remède ; en même temps, il est si simple que tout le monde peut s'en servir avec facilité et parvenir à des résultats exacts.

Détermination du titre de l'acide cyanhydrique employé en médecine. — L'acide cyanhydrique étendu, ainsi que l'acide anhydre, ne peut se conserver qu'autant qu'il contient une quantité très petite d'un acide inorganique étranger. Ainsi, lorsqu'il rougit faiblement le tournesol de manière que la coloration persiste, ce n'est pas une raison pour le rejeter comme produit impur. Du reste, il doit être limpide et ne pas laisser après l'évaporation un résidu solide; de même l'hydrogène sulfuré n'y doit pas produire de précipité noir, ce qui indiquerait la présence d'un sel de plomb ou de mercure.

Pour déterminer le titre de l'acide cyanhydrique, le mieux est de se servir du nitrate d'argent, d'après la méthode décrite; on peut aussi employer de l'oxide rouge de mercure, qui se dissout à froid dans l'acide cyanhydrique, en formant du cyanure de mercure. Dans ce but, on verse une goutte d'une dissolution de potasse caustique dans l'acide cyanhydrique à essayer, et on ajoute à la liqueur l'oxide de mercure bien pulvérisé et pesé. 4 parties d'oxide de mercure dissous, correspondent à 1 partie d'acide cyanhydrique anhydre.

La méthode qui consiste à employer le sulfate de fer pour déterminer la force de l'acide cyanhydrique, doit être tout à fait rejetée.

Pour être à un degré de pureté convenable, l'acide cyanhydrique aqueux, mélangé d'ammoniaque et évaporé au bain-marie, ne doit pas laisser plus de $^1/_4$ pour cent de résidu solide. Si le résidu brunit par l'échauffement, c'est une preuve que l'acide cyanhydrique contenait de l'acide formique, dont la présence peut du reste encore être décelée au moyen des réactifs ordinaires qui servent à reconnaître ce dernier, et que nous indiquerons en en faisant l'histoire. On découvre l'acide sulfurique au moyen des sels de baryte; l'acide chlorhydrique, en évaporant l'acide aqueux au bain-marie, jusqu'à ce qu'on n'observe plus l'odeur particulière de l'acide cyanhydrique et ajoutant alors au résidu un sel d'argent.

Si l'acide contient une trop grande quantité d'acides étrangers, on peut l'en débarrasser en le rectifiant avec précaution sur de la craie; toutefois il est nécessaire d'ajouter alors au produit distillé une trace d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, pour qu'il puisse se conserver.

Cyanhydrate d'ammoniaque ou *cyanure d'ammonium.*

Formule : $Cy_2\ Ad\ H_4 = Cy_2\ H_2 + N_2\ H_6$.

On obtient ce composé en distillant un sel d'ammoniaque sec avec un cyanure métallique, ou bien en saturant de l'acide cyanhydrique anhydre par de l'ammoniaque gazeuse. Il est presque aussi volatil que l'acide cyanhydrique lui-même, et se décompose immédiatement lorsqu'on le dissout dans l'eau; il a une odeur particulière, très forte et pénétrante. C'est un poison violent.

Cyanures métalliques.

Les oxides métalliques dont le métal a une faible affinité pour l'oxigène, se décomposent en présence de l'acide cyanhydrique, en eau et cyanure métallique. Les oxides de mercure, d'argent et de palladium sont dans ce cas. Quand la décomposition s'effectue sans la présence de l'eau, elle est accompagnée d'un si grand développement de chaleur, qu'il y a souvent explosion. Les oxides alcalins en dissolution aqueuse se combinent avec l'acide sans se décomposer, et conservent leur réaction alcaline; la dissolution a l'odeur de l'acide cyanhydrique. Cette classe de combinaisons se décompose immédiatement en eau et cyanure métallique, quand on ajoute à leur dissolution un autre cyanure, avec lequel elles peuvent former des combinaisons doubles.

En mettant de l'acide cyanhydrique en contact avec de l'oxide de cuivre, on obtient un bicyanure correspondant au bioxide de cuivre, qui se décompose peu à peu en cyanogène et protocyanure; mis en présence du peroxide de plomb, l'acide cyanhydrique donne du protocyanure de plomb et du cyanogène libre.

Les combinaisons de cyanogène avec l'argent, le mercure et la plupart des métaux pesants, ne sont pas décomposées par les oxacides étendus, et résistent longtemps à l'action de l'acide nitrique concentré et bouillant; les acides chlorhydrique et sulfhydrique les décomposent très facilement en acide cyanhydrique et chlorure ou sulfure métallique. Les cyanures d'argent, de mercure, etc., se décomposent par la chaleur comme les oxides

correspondants, en cyanogène et métal; les cyanures des métaux non réductibles par l'action seule de la chaleur se décomposent, sous l'influence de cet agent, en azote et un carbure métallique.

A l'abri du contact de l'air et de l'humidité, les cyanures alcalins peuvent supporter une très haute température sans se décomposer.

Tous les cyanures insolubles des métaux non alcalins peuvent s'obtenir, en traitant l'acétate du métal par l'acide cyanhydrique.

Tous les cyanures décomposables se transforment par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique, ou par l'hydrate de potasse, en chlorure métallique ou en oxide métallique, ammoniaque et acide formique. La même réaction a lieu pour les cyanures alcalins, lorsqu'on les fait bouillir avec un excès d'alcali. Tous les cyanures métalliques, dont les oxides correspondants ne retiennent pas l'acide carbonique à la chaleur rouge, produisent, par la calcination avec l'oxide de cuivre, des volumes d'azote et d'acide carbonique dans le rapport de 1 à 2.

Cyanure de potassium.

Formule : Cy_2 K.
Composition :

1 équivalent de cyanogène	= 320,91	—	40,24
1 atome de potassium	= 489,92	—	59,76
1 atome de cyanure de potassium	= 819,83	—	100,00

Il se forme directement, lorsqu'on chauffe du potassium dans un courant de cyanogène; on l'obtient également en calcinant un mélange de potassium avec des substances azotées anhydres, ou bien en chauffant des substances carbonées et azotées avec du carbonate de potasse.

On peut l'obtenir en sursaturant une solution concentrée de potasse caustique, récemment préparée, par de l'acide cyanhy-

drique, et évaporant dans une cornue par l'ébullition, jusqu'à ce que la cristallisation commence; on verse alors toute la masse dans une capsule de porcelaine, et on la fond à la chaleur rouge obscur. Une meilleure méthode consiste à pulvériser avec soin du prussiate jaune de potasse sec, à le chauffer dans un vase en fer couvert jusqu'à la chaleur rouge cerise, le laisser refroidir à l'abri du contact de l'air et à introduire la masse à moitié fondue et poreuse, après l'avoir pilée, dans un entonnoir en verre; on l'humecte alors avec de l'esprit de vin, et on lessive ensuite à l'eau froide. La première eau de lessive incolore et concentrée, doit être rapidement évaporée à siccité, et fondue dans une capsule de porcelaine. L'on peut aussi faire digérer la masse fondue dans de l'alcool étendu et bouillant, qui dépose le cyanure de potassium parfaitement pur, par le refroidissement. L'alcool à 60 pour cent, dissout à la température de l'ébullition une grande quantité de cyanure de potassium qu'il abandonne presque complétement par le refroidissement. Le cyanure de potassium reste en dissolution dans l'alcool après le refroidissement, quand l'alcool est plus fort ou plus faible.

D'après Wiggers, on obtient aussi le cyanure de potassium, en faisant entrer les vapeurs d'acide prussique qui se dégagent pendant la distillation du mélange de ferrocyanure de potassium et d'acide sulfurique, dans une dissolution alcoolique et concentrée de potasse; dès que cette dissolution est saturée, le cyanure de potassium se précipite en poudre cristalline.

Propriétés.

Le cyanure de potassium est incolore et transparent, quand il est bien cristallisé. Il cristallise en cubes ou bien en d'autres formes dérivant du cube; il est inodore, sa saveur est âcre, caustique, piquante, alcaline et ressemble un peu à celle des amandes amères; il fond facilement et se transforme en un liquide incolore et transparent; à l'abri du contact de l'air, il est inaltérable à la chaleur rouge blanc; en présence de l'oxigène, il se transforme en cyanate de potasse. Les cristaux perdent leur transparence à l'air, ils tombent en déliquescence dans l'air humide. Il est très soluble dans l'eau; la dissolution se décompose à

l'air par l'acide carbonique et prend l'odeur de l'acide prussique; elle se décompose même dans des flacons bien bouchés, au bout de quelque temps.

Le cyanure de potassium se décompose quand on le dissout dans l'eau, et passe à l'état de cyanhydrate de potasse; en évaporant la dissolution avec un excès de potasse, elle abandonne tout l'azote qu'elle contenait sous forme d'ammoniaque, et il reste du formiate de potasse.

Caractères de sa pureté.

Une dissolution de cyanure de potassium qui fait effervescence avec les acides, contient du carbonate de potasse; une teinte jaune indique la présence du fer; quand elle se noircit par la calcination, elle est souillée par un mélange de formiate de potasse.

Cyanure de sodium.

Sa formule est : $Cy_2\,Na$.

La préparation et les propriétés du cyanure de sodium sont les mêmes que celles du cyanure de potassium.

Cyanure de zinc.

Sa formule est : $Cy_2\,Zn$.

1 équivalent de cyanogène	=	329,91
1 atome de zinc	=	403,23
1 atome de cyanure de zinc	=	733,14

Préparation.

On le prépare en dissolvant du zinc métallique dans de l'acide acétique à l'aide de la chaleur, puis en ajoutant à la dissolution acide de l'acide cyanhydrique par tant qu'il se forme un précipité. Le précipité doit être lavé et séché.

Propriétés.

Le cyanure de zinc est une poudre d'un blanc éblouissant, insipide, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'ammoniaque, et qui se dissout dans l'acide chlorhydique étendu, en abandonnant de l'acide cyanhydrique.

Cyanure de fer.

Sa formule est : Cy_2 Fe.

1 équivalent de cyanogène	= 329,91
1 atome de fer	= 339,21
1 atome de cyanure de fer	= 669,12

Cette combinaison, qui correspond au protoxide de fer et qui est si remarqnable par sa propriété de former avec d'autres cyanures des combinaisons doubles d'une espèce particulière, ne peut pas être isolée. En mélangeant un sel de protoxide de fer avec une dissolution de cyanure de potassium, on obtient un précipité rouge orange abondant, qui se dissout dans un excès de cyanure de potassium ; la liqueur est jaune et contient du ferrocyanure de potassium. En calcinant le ferrocyanure d'ammonium, il se dégage du cyanure d'ammonium, et il reste une poudre grise jaunâtre, insoluble dans l'eau, que l'on croit être du cyanure de fer. D'après Robiquet, l'on obtient aussi cette combinaison en faisant digérer dans un flacon bien bouché du bleu de Prusse, récemment préparé avec une dissolution saturée d'acide sulfhydrique. Le bleu de Prusse devient blanc et la liqueur contient de l'acide cyanhydrique (Berzélius).

Les propriétés de ces différents produits, sont trop différentes pour qu'on puisse les croire identiques.

Cyanure ferrosoferrique.

Sa formule est : Cy_2 Fe_6 + Cy Fe, 4 *aq*. (Pelouze).

Cette combinaison correspond à l'oxide magnétique. On l'obtient, d'après Pelouze, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution bouillante de ferrocyanure de potassium ou de ferricyanure de potassium ; il se précipite une poudre verte que l'on porte à l'ébullition, dans 8 à 10 parties d'acide chlorhydrique concentré, le peroxide de fer et le bleu de Prusse se dissolvent, tandis qu'il reste une poudre verte, qui, lavée et séchée dans le vide, constitue cette combinaison intermédiaire. Chauffée à 180°, elle perd de l'eau, du cyanogène, un peu d'acide cyanhydrique, et prend une couleur bleu pourpre foncé. Par

une dissolution de potasse caustique, elle se transforme en peroxide de fer insoluble, et un mélange de ferro et ferricyanure de potassium.

Cyanide de fer.

Cette combinaison n'existe pas à l'état de pureté. En traitant une dissolution de ferricyanure de potassium, par du fluosiliciure de fer, il se forme un précipité de fluosiliciure de potassium, et une liqueur brun foncé d'une saveur astringente, qui devient bleue par l'évaporation, et laisse un résidu de bleu de Prusse. Il entre dans la composition d'un grand nombre de cyanures doubles.

Cyanure de cobalt.

Il s'obtient en précipité brun blanchâtre, en traitant une dissolution d'acétate de cobalt par l'acide cyanhydrique.

Cyanure de mercure.

Sa formule est : $Cy_2\,Hg$.

1 équivalent de cyanogène	=	329,91
1 atome de mercure	=	1265,82
1 atome de cyanure de mercure	=	1595,73

Préparation.

On le prépare en ajoutant de l'oxide rouge de mercure bien pulvérisé à de l'acide cyanhydrique étendu, jusqu'à ce qu'il ait perdu son odeur ; la liqueur abandonne par l'évaporation des cristaux parfaitement purs de cyanure de mercure. Dans cette opération, l'on se sert de l'acide cyanhydrique, obtenu par la méthode de Geiger, on l'introduit dans un vase qu'on puisse boucher convenablement, et on facilite sa combinaison avec l'oxide de mercure en le secouant. Il ne faut pas perdre de vue, dans cette préparation, que la combinaison ne peut avoir lieu qu'autant qu'il y a assez d'eau pour dissoudre le cyanure formé ; par conséquent, si la liqueur a encore l'odeur de l'acide cyanhydrique, tandis que l'oxide de mercure n'est pas dissous en totalité, il faut ajouter une

nouvelle quantité d'eau. On l'obtient aussi en dissolvant 2 parties de ferrocyanure de potassium dans 15 parties d'eau bouillante, en ajoutant 3 parties de sulfate de deutoxide de mercure parfaitement sec, et en entretenant ce mélange en ébullition, pendant un quart d'heure; on le filtre bouillant, et le cyanure de mercure cristallise par le refroidissement. L'eau mère fournit une nouvelle portion de cyanure par l'évaporation; on peut même évaporer à siccité, et extraire tout le cyanure par l'alcool bouillant. Les cristaux de la première dissolution doivent être purifiés par une nouvelle cristallisation. Ce qui se passe dans cette opération est très simple; 2 atomes de cyanure de potassium du ferrocyanure, se décomposent avec 2 atomes de sulfate de mercure, en cyanure de mercure et sulfate de potasse; le cyanure de fer se précipite.

Propriétés.

Il cristallise en prismes réguliers à 4 ou 6 pans, incolores, transparents, anhydres et inaltérables à l'air; sa saveur est nauséabonde, corrosive et métallique. C'est un poison très violent. Soluble à froid dans 8 parties d'eau, plus soluble dans l'eau bouillante, et soluble dans l'alcool. L'oxide de mercure décompose tous les cyanures en isolant l'oxide métallique, et en formant des cyanures doubles de mercure et d'autres métaux. Le cyanure de mercure bouillant dissout un excès d'oxide de mercure (3 atomes d'après KUHN); cette liqueur cristallise par l'évaporation en aiguilles fines et courtes, dont la dissolution dans l'eau a une réaction alcaline sur le tournesol; cette combinaison est plus soluble que le cyanure ordinaire. Il faut éviter avec soin la formation de cette matière, dans la préparation du cyanure de mercure, sans cela on n'obtiendrait qu'une masse saline blanche confuse. Pour remédier à cet inconvénient, il faut ajouter de l'acide prussique jusqu'à ce que l'odeur en indique un excès.

Le cyanure qui correspond au protoxide est inconnu, il n'existe pas. En traitant un sel de protoxide de mercure par l'acide cyanhydrique, ou par un cyanure soluble, il se précipite immédiatement du mercure métallique, et il se forme le cyanure de mer-

cure, qui correspond au bioxide et que l'on devrait appeler cyanide de mercure.

Cyanure d'argent.

Sa formule est : $Cy_2\ Ag$.

Préparation.

On obtient cette combinaison en traitant un sel d'argent soluble par de l'acide prussique, sous forme d'un précipité caillebotté d'un blanc éblouissant.

Propriétés.

Il est décomposé par tous les hydracides ; les acides inorganiques ne l'altèrent que très difficilement ; l'acide nitrique concentré et bouillant le dissout en le décomposant. Il est inaltérable par les dissolutions d'alcalis caustiques fixes ; l'ammoniaque le dissout facilement.

Il se dissout facilement dans une solution concentrée de nitrate d'argent, et forme avec ce dernier une combinaison cristalline qui se décompose dans l'eau ; il se dissout dans les chlorures alcalins. Il forme des cyanures doubles avec tous les autres cyanures métalliques.

Cyanure de palladium.

La formule du cyanure de palladium est : $Cy_2\ Pd$.

L'affinité que possède le palladium pour le cyanogène, surpasse celle de tous les autres métaux. On l'obtient, en traitant un sel de protoxide de palladium par l'acide prussique ou par un cyanure métallique soluble ; le précipité est de couleur fauve et possède une légère teinte de vert, quand il contient du cuivre. Il forme des sels doubles avec l'ammoniaque, le cyanure de potassium et le nitrate de palladium.

Cyanure d'or.

La formule du cyanure d'or est : $Cy_6\ Au_2$.

On se procure cette combinaison, en traitant une solution d'or

dans l'eau régale, et évaporée à siccité pour la priver d'acide libre, par une solution récente de cyanure de potassium; il faut avoir soin dans cette opération de laisser un petit excès de chlorure d'or non décomposé. Le précipité blanc jaunâtre de cyanure d'or doit être bien lavé et séché. Un excès de cyanure de potassium ajouté au chlorure d'or, dissout le précipité qui s'est formé, et colore la liqueur en jaune orange. Dans le cas où l'on aurait versé un excès de cyanure de potassium, on peut obtenir tout le cyanure d'or, en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'un acide quelconque. On peut aussi se procurer le cyanure d'or dont on fait usage en médecine, depuis quelque temps, en ajoutant à une solution de 16 parties d'or dans l'eau régale, une dissolution bouillante de 24 parties de cyanure de mercure. Le mélange, évaporé à siccité et lavé, laisse un résidu de cyanure d'or. Il n'existe pas de cyanure d'or correspondant au protoxide.

COMBINAISONS DOUBLES DU CYANOGÈNE AVEC LES MÉTAUX.

Tous les cyanures métalliques insolubles (des métaux proprement dits), se combinent avec les cyanures métalliques solubles (des métaux alcalins), et forment des combinaisons doubles qui cristallisent généralement, et dont les propriétés se rapprochent de celles des combinaisons de sulfures métalliques solubles avec des sulfures insolubles. Ainsi, par exemple, le cyanure d'or, le cyanure de palladium, le cyanure d'argent, le cyanure de nickel, le cyanure de zinc, le cyanure de cuivre, etc., se dissolvent facilement dans le cyanure de potassium et dans le cyanure de sodium; ces dissolutions sont colorées en jaune, ou bien elles sont incolores, et ne sont décomposées ou modifiées, ni par les carbonates alcalins, ni par les chlorures métalliques. Les acides précipitent le cyanure insoluble en décomposant le cyanure alcalin. En mélangeant une combinaison double de cyanure de potassium ou de sodium avec un autre sel dont la base est l'oxide d'un métal proprement dit, il en résulte ordinairement une nouvelle combinaison insoluble, dans laquelle le métal alcalin est remplacé par un équivalent du métal proprement dit.

Le cyanure double de potassium et d'argent, $Cy_2\ Ag + Cy\ K$, produit quand on lui ajoute de l'acétate de plomb, $\bar{A} + Pb\ O$, le cyanure double d'argent et de plomb, $Cy_2\ Ag + Cy_2\ Pb$, et de l'acétate de potasse. Les cyanures alcalins forment également plusieurs combinaisons doubles, avec les iodures, chlorures et bromures insolubles ; réciproquement plusieurs chlorures solubles forment des combinaisons analogues avec les cyanures insolubles.

Les combinaisons doubles de cyanure de fer et de cyanide de fer et de cobalt, se comportent d'une manière particulière avec les autres cyanures métalliques, surtout avec l'acide cyanhydrique. Les combinaisons avec l'acide cyanhydrique sont solubles dans l'eau, rougissent d'une manière stable le tournesol, décomposent avec dégagement de gaz les carbonates, et possèdent la propriété de neutraliser complétement les alcalis, propriété que l'acide cyanhydrique ne possède pas.

L'acide prussique perd complétement ses propriétés vénéneuses dans ces combinaisons ; le fer qui lui est combiné, ne peut être découvert ni par les alcalis, ni par les sulfures solubles, ni par un seul des autres réactifs ordinaires.

Constitution des combinaisons doubles de cyanogène et de fer.

Nous supposons que ces combinaisons contiennent un radical composé, dont la composition en 100 parties est la même que celle du cyanogène, mais dont le poids atomique est trois fois plus grand, ce radical est combiné avec 1 équivalent de fer, et forme un acide bibasique dans sa combinaison avec 2 équivalents (4 atomes) d'hydrogène. Nous nommerons le radical *ferrocyanogène,* et l'acide, acide *ferrocyanhydrique ;* les combinaisons du radical avec des métaux correspondant aux degrés d'oxidation inférieurs, seront des ferrocyanures, celles qui correspondent aux degrés d'oxidation supérieurs, seront des ferrocyanides.

Ferrocyanogène.

Le ferrocyanogène se compose de :

6 at. de carbone } 6 at. d'azote }	= 3 équiv. = 6 at. de cyanogène =	989,73
1 at. de fer	=	339,21
1 at. de ferrocyanogène	=	1328,94

Le symbole de cette combinaison est : Cfy.

D'après cela, les formules suivantes expriment :

$Cfy + 4\,H$	acide ferrocyanhydrique.
$Cfy + 2\,K$	ferrocyanure de potassium.
$Cfy + Ca \left\{ \begin{matrix} K \\ Ba \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} K \\ Ag \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} K \\ Mg \end{matrix} \right\}$	ferrocyan. à 2 bases différentes.
$2\,Cfy + \left\{ \begin{matrix} 3\,Fe \\ K \end{matrix} \right\}$	ferrocyanure de potassium et de fer.
$3\,Cfy + 2\,Fe_2$	bleu de Prusse.
$3\,Cfy + \left\{ \begin{matrix} 2\,Fe_2 \\ Fe_2\,O_3 \end{matrix} \right\}$	bleu de Prusse basique.
$2\,Cfy + \left\{ \begin{matrix} Fe_2 \\ K \end{matrix} \right\}$	bleu de Prusse soluble.
$2\,Cfy + \left\{ \begin{matrix} 3\,Zn \\ K \end{matrix} \right\}$	ferrocyanure de zinc et de potassium.

Acide ferrocyanhydrique.

Sa formule est : $Cfy\,H_4$; par conséquent, il est composé de :

1 at. de ferrocyanogène	= 1328,940	—	98,14
2 équiv. d'hydrogène (4 atomes)	= 24,959	—	1,86
1 at. de l'acide anhydre hypothétique	= 1353,899	—	100,00

Préparation.

Cet acide a été découvert par Porrett. Berzélius indique la manière suivante pour le préparer : il décompose par l'hydrogène sulfuré le ferrocyanure de plomb ou le ferrocyanure de

cuivre, récemment préparé, sépare le sulfure formé en filtrant, et évapore la liqueur dans le vide, au-dessus d'un bocal d'acide sulfurique concentré. ROBIQUET le prépare en traitant à froid le bleu de Prusse parfaitement pur par dix fois son volume d'acide chlorhydrique concentré ; dès que la couleur bleue a disparu, il lave la partie insoluble jaunâtre ou brune, avec l'acide chlorhydrique; il étend ensuite la masse humide sur une brique, et la fait sécher sous une cloche, en l'entourant de chaux caustique. Quand elle est sèche, il la dissout dans l'alcool et la fait évaporer à l'air.

Propriétés.

Les cristaux sont confus, en grains ou en petites aiguilles, et forment une masse blanche qui devient bleue à l'air; la dissolution des cristaux dans l'eau se décompose par l'ébullition en acide cyanhydrique, et un précipité blanc qui devient bleu à l'air. Nous avons mentionné plus haut les propriétés chimiques de cet acide dont le radical ne peut pas être isolé (selon toutes probabilités).

Ferrocyanure d'ammonium.

Sa forme est : $Cfy, 2\,Ad\,H_4, 3\,aq$.

Préparation.

On l'a aussi nommé ferrocyanhydrate ou ferroprussiate d'ammoniaque.

On l'obtient en chauffant un mélange de ferrocyanure de plomb et de carbonate d'ammoniaque, filtrant le carbonate de plomb et évaporant la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Propriétés.

Ce sel est isomorphe avec le ferrocyanure de potassium, ses cristaux sont blancs ou blanc jaunâtre, transparents, inaltérables l'air, très solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool. Dans l'eau bouillante, il se décompose en cyanure d'ammonium et cyanure de fer. Il forme, avec le chlorure d'ammonium, un sel double que l'on obtient en faisant bouillir une dissolution de parties égales de ferrocyanure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque dans 6 parties d'eau. Après avoir séparé le cya-

nure de fer qui s'est formé, il se dépose par le refroidissement sous forme de longs cristaux jaunâtres, friables et inaltérables à l'air. D'après BUNSEN, ce sel contient des poids atomiques égaux de ferrocyanure d'ammonium et de chlorure d'ammonium, plus 3 atomes d'eau.

Acide ferrocyanhydrique et oxides métalliques.

En traitant les oxides métalliques par l'acide ferrocyanhydrique, leur oxigène forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide, et il en résulte une combinaison de métal avec le radical de l'acide. Puisque 1 atome de cet acide contient 4 atomes d'hydrogène, il s'ensuit naturellement qu'il se combine avec 2 atomes de la plus grande partie des oxides métalliques qui contiennent 1 atome d'oxigène dans 1 atome d'oxide. Nous nommerons ces combinaisons ferrocyanures ou ferrocyanides.

Tous les ferrocyanides, sans exception, se décomposent à la chaleur rouge, même à l'abri du contact de l'air. Ceux qui contiennent un métal alcalin se décomposent en cyanure du métal alcalin, une combinaison de carbone et de fer, et azote qui se dégage; tous les autres produisent des carbures métalliques et des métaux, avec ou sans dégagement de cyanogène. Tous les ferrocyanures solubles se décomposent par l'ébullition avec de l'oxide de mercure en cyanure de mercure, en cyanure de fer, et alcali qui est mis en liberté. Quand on calcine à l'air libre les ferrocyanides de potassium ou de sodium, ils se décomposent en cyanates alcalins et sesquioxide de fer ou carbure de fer.

Ces combinaisons contiennent généralement une certaine quantité d'eau de cristallisation, qu'ils perdent par la chaleur. BUNSEN a remarqué que les ferrocyanures de zinc, de cuivre et de mercure se combinent avec l'ammoniaque pour former des combinaisons doubles qui sont en général cristallisables.

Les combinaisons du ferrocyanogène se dissolvent presque toutes sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré, ou bien elles forment avec ce dernier de nouvelles combinaisons salines en perdant leur couleur, et dans lesquelles le ferrocyanure joue le rôle de base. Par l'acide nitrique elles sont décomposées;

souvent la décomposition est accompagnée d'un dégagement de cyanogène et de la formation de ferricyanures.

En traitant les ferrocyanures solubles par d'autres acides étendus à la température de l'ébullition, l'acide ferrocyanhydrique est séparé de sa combinaison, se décompose en acide cyanhydrique qui s'échappe, cyanure de fer qui retient du potassium, et qui de blanc qu'il était devient bleu à l'air en absorbant de l'oxigène.

Ferrocyanure de potassium.

Sa formule est : C*fy*, 2 K, 3 *aq*.

1 équiv. de ferrocyanogène	= 1328,94	—	50,07
2 at. de potassium	= 979,83	—	37,11
1 at. de ferrocyanure de potassium sec	= 2308,77	—	87,18
3 at. d'eau	= 337,44	—	12,82
1 at. du sel cristallisé	= 2646,21	—	100,00

Préparation.

Le commerce fournit cette combinaison à un grand état de pureté; elle se prépare en grand en calcinant jusqu'au rouge des matières azotées, telles que la corne ou le sang sec, avec 2 ou 3 parties de carbonate de potasse. L'opération se fait dans des vases en fer ou dans des fourneaux à réverbère; quand la masse est devenue parfaitement liquide, on la laisse refroidir, pour la reprendre après par l'eau bouillante. La liqueur filtrée cristallise facilement. En petit, on se procure ce sel en faisant bouillir un mélange de bleu de Prusse et de carbonate de potasse.

Explication.

Quand on fond des matières azotées avec du carbonate de potasse, le potassium est réduit, par le charbon à la chaleur rouge, et forme, par sa réaction sur le reste des matières azotées, du cyanure de potassium, qui est le produit dominant. La masse fondue au rouge ne contient point de ferrocyanogène, mais elle contient une grande quantité de fer et de carbure de fer, sous forme d'une poudre très divisée qui reste en suspension. La masse fondue, lessivée à l'eau froide et évaporée, ne fournit point de ferrocyanure de potassium; mais en la chauffant légèrement et

pendant plusieurs heures, dans l'eau et au contact de l'air; on observe qu'elle absorbe avec avidité l'oxigène, en même temps que la liqueur se colore en jaune et contient alors beaucoup de ferrocyanure de potassium. Ce fait s'explique en ce qu'une solution de cyanure de potassium dans l'eau pure, en présence de fer métallique divisé, absorbe très rapidement l'oxigène de l'air, en passant à l'état d'oxide de potassium et dissolvant le métal; le potassium du cyanure, en cédant au fer le cyanogène avec lequel il était combiné, le transforme en cyanure, qui acquiert par là la propriété de se combiner avec le cyanure de potassium non décomposé, pour former avec lui du ferrocyanure de potassium. Quand on empêche le contact de l'air, le fer se dissout avec dégagement d'hydrogène.

La masse, telle qu'on l'obtient après l'avoir fondue, contient une grande quantité de potasse libre, qui décompose par l'ébullition le cyanure de potassium en formiate de potasse et ammoniaque. Quand on fond la matière animale dans des vases ouverts avec de la potasse, une partie passe à l'état de cyanate de potasse, qui se décompose aussi par l'ébullition en ammoniaque et bicarbonate de potasse. La quantité d'ammoniaque qui se forme dans cette opération, est toujours en rapport direct avec la perte qu'on éprouve en cyanure de potassium.

La meilleure manière pour transformer tout le cyanure de potassium en ferrocyanure de potassium, consiste à chauffer légèrement la dissolution de la masse brute fondue, avec du fer métallique, ou bien à ajouter au tiers de la dissolution, du sulfate de protoxide de fer jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, à mélanger la bouillie obtenue avec les deux autres tiers et à porter le tout à l'ébullition. On peut alors évaporer la dissolution sans qu'elle se décompose; par la cristallisation le sulfate de potasse formé se sépare aisément du ferrocyanure de potassium. La lessive brute de la masse fondue contient ordinairement du sulfocyanure de potassium, du sulfure de potassium, du formiate et du carbonate de potasse, qui restent dans les eaux mères.

Le ferrocyanure de potassium cristallise en prismes raccourcis, tronqués sur les arêtes et les angles de la base ou bien en tables, dont la forme primitive est l'octaèdre. Il est d'une couleur jaune

citron; sa pesanteur spécifique est de 1,832; il a une saveur sucrée, légèrement amère et d'un arrière-goût salé; il est inaltérable à l'air et perd à 100° 12,82 pour cent = 3 atomes d'eau; il est soluble dans 4 parties d'eau froide, dans 2 parties d'eau bouillante, et insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse en paillettes jaunes et brillantes.

L'acide nitrique et le chlore le transforment en ferricyanure de potassium; la décomposition par l'acide nitrique est accompagnée d'un dégagement de cyanogène. A la chaleur rouge, il se décompose en carbure de fer et cyanure de potassium; au contact de l'air, le cyanure de potassium se transforme pendant la calcination en cyanate de potasse.

Le ferrocyanure de potassium forme des combinaisons doubles avec d'autres ferrocyanures.

Il est le principal réactif pour découvrir la présence de l'oxide de fer et de ses sels. Il faut néanmoins avoir soin de ne jamais en faire usage dans une liqueur alcaline, car il ne produit pas de précipité dans une dissolution d'oxide de fer, qui contient de l'ammoniaque libre, ni dans une liqueur très acide qui le décompose.

On se sert en outre du ferrocyanure de potassium dans la préparation de l'acide prussique, du cyanure de mercure, du bleu de Prusse, etc. Pris intérieurement, en grandes doses, il agit comme purgatif sans être vénéneux.

Ferrocyanure de sodium.

Synonyme : *Cyanure de fer et de sodium.*

Formule : $Cfy, 2\,Na + 12\,aq.$

On l'obtient en faisant bouillir le bleu de Prusse avec du carbonate de soude.

Il cristallise en prismes jaunes, terminés par un sommet dièdre; et s'effleurit à l'air en perdant 59 pour cent = 12 atomes d'eau de cristallisation; il est soluble dans 4 ½ parties d'eau froide, et insoluble dans l'alcool.

Ferrocyanure de barium.

Synonyme : *Cyanure de fer et de barium.*

Formule : $Cfy, 2\,Ba.$

On le prépare en faisant digérer du bleu de Prusse dans de l'eau

de baryte. Dans une solution faite à l'ébullition, il se dépose en prismes rhomboïdaux jaunes, de petite dimension ; il est soluble dans 100 parties d'eau bouillante, et dans 1920 parties d'eau froide ; il perd 16,58 pour cent d'eau à 40°, et 18 pour cent = 6 atomes à une température plus élevée. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Ferrocyanure de fer.

Formule : C*fy* + 2 F*e*.

Ce composé est inconnu (Voir *Ferrocyanures contenant deux métaux dans la base*).

Ferrocyanure de plomb.

Formule : C*fy* + 2 P*b*.

Il se forme lorsqu'on traite le ferrocyanure de potassium par un sel de plomb soluble. Le précipité est blanc, avec une légère nuance jaune ; par la dessiccation, il devient anhydre.

Ferrocyanure de zinc.

Formule : C*fy* + 2 Z*n*.

On obtient un précipité blanc de ferrocyanure de zinc, en ajoutant de l'acide ferrocyanhydrique à une dissolution d'acétate de zinc. Si l'on emploie un ferrocyanure soluble, du ferrocyanure de potassium par exemple, le précipité renferme du potassium (Voir *Ferrocyanures contenant deux métaux dans la base*).

Ferrocyanure de cuivre.

Formule : C*fy* + 2 C*u*.

On le prépare en traitant un sel soluble d'oxide de cuivre par du ferrocyanure de potassium ; il paraît alors sous la forme d'un précipité rouge brun, insoluble dans les acides étendus. La formation de ce précipité peut servir à reconnaître la présence de l'oxide de cuivre dans une liqueur, lors même qu'elle ne renferme que $^{1}/_{60000}$ d'oxide de cuivre.

Ferrocyanure de mercure.

Formule : C*fy* + 2 H*g*.

On l'obtient en mélangeant une dissolution de protoxide ou de deutoxide de mercure, avec du ferrocyanure de potassium. Le précipité blanc qui se forme dans les sels de protoxide de mercure, se décompose spontanément en mercure métallique, cyanure de mercure qui se dissout, et cyanure de fer qui se précipite. La décomposition est plus rapide quand on élève la température.

Ferrocyanure d'argent et de bismuth.

Le ferrocyanure de potassium produit des précipités blancs dans les sels d'argent et dans ceux de bismuth.

Ferrocyanure de nickel.

Dans les sels de nickel, le même corps occasionne un précipité vert blanchâtre.

Ferrocyanure de cobalt.

Dans les sels de protoxide de cobalt, le ferrocyanure de potassium produit un précipité verdâtre, qui devient rouge grisâtre, en se combinant à une certaine quantité d'eau.

Ferrocyanure de manganèse.

Le même corps donne dans les sels de manganèse un précipité blanc, qui prend peu à peu une teinte de fleurs de pêcher.

Ferrocyanide de fer.

Formule : $3\,Cfy + 2\,Fe_2$.
Synonyme : *bleu de Prusse.*
Composition :

3 atomes de ferrocyanogène	= 3986,82
4 atomes de fer	= 1356,84
1 at. de ferrocyanide de fer supposé anhydre	= 5343,66

Ce corps, connu dans le commerce sous le nom de bleu de Prusse ou de bleu de Paris, a été découvert à Berlin par DIESBACH. Il se forme toutes les fois que l'on ajoute des sels de peroxide de fer à des dissolutions de ferrocyanures. On désigne aussi par le nom de bleu de Prusse, les combinaisons

que l'on obtient en traitant le ferricyanure de potassium par un sel de protoxide de fer, et en exposant le précipité à l'air, jusqu'à ce qu'il devienne bleu. Ces combinaisons ont la même couleur que le bleu de Prusse proprement dit, mais ont une composition différente.

Préparation.

Le ferrocyanide de fer s'obtient en précipitant le sesquichloride ou le nitrate de sesquioxide de fer par le ferrocyanure de potassium, en ayant soin toutefois de ne pas ajouter un excès de ce dernier. On le prépare avantageusement en mélangeant 6 parties de vitriol vert et 6 parties de ferrocyanure de potassium : on dissout chacun séparément dans 15 parties d'eau, on ajoute ensuite au mélange, en l'agitant continuellement, 1 partie d'acide sulfurique concentré, et 24 parties d'acide chlorhydrique fumant. Après quelques heures, on y verse une dissolution clarifiée de 1 partie de chlorure de chaux (hypochlorite de chaux et chlorure de calcium), dissoute dans 80 parties d'eau. La dissolution de chlorure de chaux doit être portée dans le mélange par petites portions, et avec la précaution de s'arrêter dès qu'on observe une effervescence produite par un dégagement de chlore. Après avoir laissé reposer le précipité pendant quelques heures, on le lave convenablement, et on le sèche à la température ordinaire ou à une température plus élevée (HOCHSTETTER). La plus belle couleur s'obtient en chauffant le précipité avec de l'acide nitrique étendu, jusqu'à ce qu'il prenne une couleur bleu foncé.

Propriétés.

Le bleu de Prusse, séché à la température ordinaire, est une masse légère et poreuse, d'un bleu foncé et velouté; séché à une plus haute température, il a une couleur rouge foncé cuivré en masses compactes, et bleu à l'état pulvérulent. Il est insipide, insoluble dans l'eau et les acides étendus, et n'est pas vénéneux.

Le bleu de Prusse du commerce contient toujours une certaine quantité de matières étrangères, de terres non alcalines qu'on ajoute pour augmenter son poids. Chauffé en vases clos, il abandonne de l'eau, du cyanhydrate et du carbonate d'ammoniaque, et il reste dans la cornue un carbure de fer. Le bleu de Prusse s'allume

à l'air par le contact d'un corps en ignition et continue à brûler comme de l'amadou, en se transformant en sesquioxide de fer; l'acide nitrique fumant le décompose, l'acide sulfurique concentré se combine avec lui et le transforme en une masse blanche et gélatineuse, analogue à la colle d'amidon; l'acide chlorhydrique concentré lui enlève l'oxide de fer, et met l'acide ferrocyanhydrique en liberté; l'hydrogène sulfuré lui donne une couleur blanche, mais à l'air il redevient bleu; le fer métallique et le zinc possèdent la même propriété. L'oxide de mercure le décompose en cyanure de mercure et un mélange insoluble de cyanure de fer et de sesquioxide de fer; les alcalis le transforment en ferrocyanures solubles et sesquioxide de fer.

La différence de composition qui existe entre le bleu de Prusse et les autres combinaisons du ferrocyanogène est actuellement bien établie; l'oxigène et l'hydrogène qu'il contient, ne peuvent pas être séparés de la combinaison sans entraîner sa décomposition, de sorte qu'on a été porté à considérer ce composé, comme une combinaison d'acide ferrocyanhydrique et de sesquioxide de fer, dans laquelle les éléments n'ont pas été réduits. D'après les recherches de BERZÉLIUS, le poids du fer dans l'acide ferrocyanhydrique, est à celui de la base comme 3 est à 4, d'où il suit que, dans la formation du bleu de Prusse, 3 atomes de ferrocyanure de potassium se décomposent avec 2 atomes de sesquioxide de fer, en bleu de Prusse et 6 atomes de potasse, qui se combinent avec l'acide du sel de fer.

$$\begin{array}{c} 3\ Cfy + 6\ K \\ 2\ Fe_2 + 6\ O \\ \hline (3\ Cfy + 2\ Fe_2) + 6\ K\grave{O}. \end{array}$$

La lumière solaire blanchit le bleu de Prusse, en mettant du cyanogène en liberté; il redevient bleu dans l'obscurité, en absorbant de l'oxigène. Le changement de couleur qu'éprouvent les étoffes teintes avec le bleu de Prusse, repose sur cette propriété que CHEVREUL a le premier expliquée. Le bleu de Prusse blanchi, passe à l'état de bleu de Prusse basique, en reprenant sa couleur bleue.

FERROCYANURES CONTENANT DEUX MÉTAUX DANS LA BASE.

Quand on ajoute des dissolutions concentrées de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, de protoxide de fer, de protoxide de manganèse, d'oxide de cuivre, etc..., à une dissolution de ferrocyanure de potassium. Il se forme des précipités blancs abondants, qui sont en général cristallins, et dans lesquels 1 atome de potassium est remplacé par 1 atome d'un autre métal. Le chlorure de calcium, par exemple, donne avec le ferrocyanure de potassium, du chlorure de potassium, et du ferrocyanure double de potassium et de calcium.

$$Cl_2\ Ca + Cfy,\ 2\ K = Cl_2\ K + Cfy, \left.\begin{matrix} K \\ Ca \end{matrix}\right\}$$

Les cyanures doubles des métaux alcalins, sont en général peu solubles dans l'eau, et contiennent une certaine quantité d'eau de cristallisation. CAMPBELL remarque que, lorsqu'on les expose à une température élevée, ils prennent feu, toute la masse entre en vive ignition, et il se forme du cyanate de potasse.

Ferrocyanure double de potassium et de fer.

Sa formule est : $2\ Cfy + \left\{\begin{matrix} K \\ 3\ Fe \end{matrix}\right.$ (BERZÉLIUS).

Cette combinaison est le précipité blanc verdâtre, qui se forme quand on verse une dissolution de protoxide de fer dans une solution de ferrocyanure de potassium. En traitant ce précipité par le chlore ou l'acide nitrique, 3 atomes de potassium et 1 atome de fer sont oxidés ou enlevés sur 3 atomes de la combinaison, et il reste du bleu de Prusse. Le précipité blanc verdâtre devient bleu à l'air en absorbant de l'oxigène. Par le lavage du précipité, redevenu bleu, le ferrocyanure de potassium se dissout, et quand tous les sels solubles sont enlevés, il reste du ferrocyanide de fer basique.

Ferrocyanide de fer basique.

Sa formule est : $3\ Cfy + \left\{\begin{matrix} 2\ Fe_2 \\ Fe_2\ O_3 \end{matrix}\right.$ (BERZÉLIUS).

En continuant encore à laver le précipité précédent, il finit peu

à peu par se dissoudre complétement, sans laisser de résidu de sesquioxide de fer, et fournit une liqueur d'un beau bleu foncé, que l'on peut évaporer à siccité sans la décomposer. Cette liqueur est précipitée en flocons bleu foncé; quand on y ajoute des dissolutions de sulfate de potasse et de différents autres sels, elle n'est pas précipitée par l'alcool. Le précipité se redissout sans résidu dans l'eau pure. 2 atomes de ferrocyanure double de potassium et de fer, contiennent 1 atome de ferrocyanure de potassium, et 3 atomes de ferrocyanure de fer, $3\,Cfy + 6\,Fe$; deux atomes de ces 6 atomes de fer, se transforment en sesquioxide en se combinant avec 3 atomes d'oxigène. Le ferrocyanure de potassium se dissout et la combinaison bleue et soluble que l'on obtient, doit être exprimée par la formule :

$$3\,Cfy + \left\{ \begin{array}{l} 2\,Fe_2 \\ Fe_2\,O_3 \end{array} \right.$$

qui correspond à une combinaison de 1 atome de bleu de Prusse, avec 1 atome de sesquioxide de fer.

La présence d'un acide puissant est un obstacle à la formation de ce sel soluble : le sesquioxide de fer se combine avec l'acide, et l'on obtient du bleu de Prusse.

Combinaison de ferrocyanure de potassium et de ferrocyanide de fer.

Sa formule est : $2\,Cfy + \left\{ \begin{array}{l} Fe_2 \\ K. \end{array} \right.$

Le précipité bleu qui se forme en précipitant le ferrocyanure de potassium par un sel de sesquioxide de fer, contient toujours une quantité variable de ferrocyanure de potassium, quand le sel de fer est en excès. On peut parvenir, par des lavages, à priver complétement le précipité, de ferrocyanure de potassium; mais il faut un lavage très prolongé; cette circonstance rend compte du potassium, qui fait toujours partie du bleu de Prusse du commerce. L'excès de potassium varie entre 2 et 9 pour cent. Si dans la préparation du bleu de Prusse, le ferrocyanure de potassium est en excès au lieu du sel de fer, le précipité est encore bleu, et est formé d'un mélange de bleu de Prusse avec une

combinaison de poids atomiques égaux de bleu de Prusse et de ferrocyanure de potassium.

$$2\,Cfy + \left\{ \begin{matrix} Fe_2 \\ K \end{matrix} \right.$$

ou bien :

$$\left\{ \begin{matrix} 3\,Cfy + 2\,Fe_2 \\ Cfy + 2\,K \end{matrix} \right.$$

Cette dernière combinaison se dissout, quand on lave le précipité, en donnant naissance à une liqueur d'un beau bleu foncé, que l'on peut évaporer à siccité, sans qu'elle se décompose ; on obtient ainsi une masse luisante d'un bleu foncé. En ajoutant des sels étrangers à sa dissolution aqueuse, on la précipite ; cependant elle se redissout très bien dans l'eau pure. Elle se distingue du bleu de Prusse basique en ce que l'alcool la précipite de ses dissolutions, tandis que ce solvant est sans action sur la dissolution du ferrocyanide de fer basique.

Combinaison de ferrocyanure de potassium et de ferrocyanure de zinc.

Formule : $2\,Cfy + \left. \begin{matrix} Zn_3 \\ K \end{matrix} \right\} + 6\,aq.$

MOSANDER montra le premier que le précipité que l'on obtient en ajoutant un sel de zinc à du ferrocyanure de potassium, n'est pas du ferrocyanure de zinc pur, mais une combinaison double de ce corps avec le ferrocyanure de potassium.

On se procure ce sel en précipitant une dissolution de ferrocyanure de potassium, par une dissolution d'un sel de zinc exempt de fer. Le précipité doit être bien lavé et séché ; c'est une poudre blanche, insipide et insoluble dans les acides étendus. Il contient 1 atome de ferrocyanure de potassium, 3 atomes de ferrocyanure de zinc et 12 atomes d'eau. Il a souvent une teinte bleuâtre, qui indique la présence du bleu de Prusse.

COMPOSÉS CYANURÉS RENFERMANT DES RADICAUX ANALOGUES AU FERROCYANOGÈNE; PLATINOCYANOGÈNE, FERRICYANOGÈNE, COBALTOCYANOGÈNE ET CHROMOCYANOGÈNE.

Platinocyanogène.

C'est sous ce nom que nous désignons le radical hypothétique $Pt\,Cy_4$, d'une série de combinaisons dans lesquelles le platine entre sous une forme particulière.

Acide platinocyanhydrique. — Formule : $Pt\,Cy_4,\ H_2$. — Ce corps présente la composition suivante :

1 atome de platine	1233,50	—	64,72
4 atomes de cyanogène	659,82	—	34,62
2 atomes d'hydrogène	12,48	—	0,66
1 atome d'acide platinocyanhydrique	1905,80	—	100,00

La découverte de cet acide et due à DOEBEREINER.

On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau qui contient en suspension du platinocyanure de mercure. Quand la décomposition est complète, on sépare le liquide du sulfure de mercure formé, et on l'évapore jusqu'à cristallisation.

Cet acide cristallise en une masse confuse, dont les faces présentent un reflet cuivré ; à l'air humide, il se liquéfie ; il est soluble dans l'alcool, et possède une réaction acide très forte. Par l'évaporation d'une dissolution concentrée dans l'alcool, on l'obtient en aiguilles jaune d'or, groupées en étoiles ; elles sont inaltérables à l'air et à 100° ; au-delà de 100° elles se décomposent, en produisant du cyanure de platine et de l'acide cyanhydrique.

Cet acide forme avec les oxides métalliques les platinocyanures.

Platinocyanure de potassium.—Formule : $Pt\,Cy_4,\ K,\ 3\,aq$. Il a été découvert par L. GMELIN. On l'obtient en exposant à une température voisine du rouge des parties égales d'éponge de platine et de ferrocyanure de potassium sec. On lessive avec de l'eau la masse calcinée, et on évapore pour faire cristalliser ; le ferrocyanure de potassium cristallise le premier, et ensuite le

platinocyanure de potassium, que l'on purifie par des cristallisations subséquentes.

Il cristallise en prismes minces allongés, rhomboïdaux, terminés par un sommet à 4 faces et jaunes par transmission, bleus par réflexion. Exposés à l'air, ils s'effleurissent, deviennent opaques et roses; ils retiennent 12,4 pour cent d'eau, qu'on ne peut chasser qu'à une haute température : ils deviennent alors blancs, puis oranges, et fondent en se décomposant. Les cristaux sont assez solubles à chaud, moins à froid; la dissolution ne précipite pas le nitrate de plomb, mais presque tous les autres sels métalliques.

Platinocyanure de mercure. — Formule : $Pt\ Cy_4 + Hg$. En traitant la dissolution du sel précédent par du nitrate de protoxide de mercure, on obtient un précipité bleu de cobalt; quand on le chauffe dans l'eau, il se dissout du nitrate de protoxide de mercure, et le résidu blanc qui reste, est du platinocyanure de mercure pur. Cette combinaison se décompose par la calcination, en dégageant du cyanogène et du mercure, et laissant un résidu de cyanure de platine jaune, parfaitement pur (Doebereiner).

Ferricyanogène.

Formule : $2\ Cfy = C_2\ N_2\ Fe_2$.

Lorsqu'on traite le ferrocyanure de potassium par le chlore, il se forme une nouvelle combinaison de potassium dont le radical contient deux fois autant de cyanogène et de fer, que le ferrocyanogène. Nous appellerons ce radical *ferricyanogène;* il se combine avec 3 équivalents d'hydrogène, en donnant naissance à un acide tribasique. Toutes les combinaisons du ferricyanogène ont été découvertes et analysées par L. Gmelin.

Acide ferricyanhydrique.

Formule : $2\ Cfy + 6\ H$.

Composition :

1 équival. de ferricyanogène	= 2657,88	—	98,61
6 atomes d'hydrogène	= 37,43	—	1,39
1 équival. d'acide ferricyanhydrique	= 2695,31	—	100,00

On prépare cet acide en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans du ferricyanure de plomb en suspension dans l'eau ; ou bien, en décomposant le ferricyanure de plomb par l'acide sulfurique étendu d'eau.

La liqueur filtrée est jaune clair, et dépose, par l'évaporation, des cristaux brunâtres, d'une saveur acide et âcre. Quand on l'évapore à l'aide de la chaleur, elle précipite une poudre insoluble d'un brun foncé.

La dissolution d'acide ferricyanhydrique se décompose au bout de peu de temps, en abandonnant une poudre bleue cristalline.

L'acide ferricyanhydrique forme, avec les oxides métalliques, les *ferricyanures ;* les combinaisons à base de métaux alcalins et terreux, et celles à base de fer se dissolvent dans l'eau ; les combinaisons avec les autres métaux y sont insolubles et s'obtiennent par la double décomposition d'un ferricyanure soluble et d'un sel métallique.

Ferricyanure de potassium.

Formule : $2\,Cfy + 3\,K$ (L. GMELIN).

Synonyme : *Cyanure rouge de fer et de potassium.*

Il a été découvert par L. GMELIN. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de ferrocyanure de potassium, jusqu'à ce que les sels de sesquioxide de fer n'y produisent plus de précipité. On concentre la liqueur, et on purifie les cristaux obtenus par le refroidissement, par de nouvelles cristallisations, pour enlever le chlorure de potassium dont ils sont souillés.

La réaction est très simple : 2 atomes de ferrocyanure de potassium se décomposent par 1 équivalent de chlore, en 1 atome de ferricyanure de potassium et chlorure de potassium.

$$2\ (Cfy, 2\,K) + Cl_2 = K\,Cl_2 + 2\,Cfy,\ 3\,K.$$

Il cristallise en prismes droits, rhomboïdaux, brillants, transparents, d'un rouge aurore, anhydres et inaltérables à l'air, qui se dissolvent dans 3,8 parties d'eau froide et sont plus solubles à chaud. Exposés à la flamme d'une bougie, ils brûlent en projetant des étincelles ; chauffés à l'abri du contact de l'air, ils dégagent du cyanogène et de l'azote, et laissent du carbure de fer et du ferro-

cyanure de potassium. Le chlore et l'hydrogène sulfuré décomposent la dissolution aqueuse des cristaux ; par l'hydrogène sulfuré, il y a du soufre mis en liberté, qui se précipite avec du cyanure de fer, et il se forme du ferrocyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique. Cette combinaison est un des réactifs les plus sensibles pour découvrir le protoxide de fer, avec lequel elle forme un précipité analogue au bleu de Prusse. Les sels de sesquioxide de fer n'éprouvent pas de changement par le ferricyanure de potassium.

Ferricyanure de fer.

Sa formule est : 2 $Cfy + 3\ Fe$.

1 atome de ferricyanogène	= 2657,88
3 atomes de fer	= 1017,63
1 atome de ferricyanure de fer	= 3675,51

Cette combinaison se trouve aussi dans le commerce, sous le nom de bleu de Prusse ; sa couleur est un peu plus claire, et elle se distingue principalement du bleu de Prusse ordinaire, par sa composition. On l'obtient en traitant une dissolution de sulfate de protoxide de fer, par une dissolution de ferricyanure de potassium, ou bien par un mélange de ferrocyanure de potassium et d'hypochlorite de soude, auquel on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique. Dans cette espèce de bleu de Prusse, les 3 atomes de potassium du ferricyanure de potassium sont remplacés par 3 atomes de fer. Pour des quantités égales de cyanogène, le fer du ferricyanure de fer est au fer du bleu de Prusse ordinaire, comme 14 est à 15 ; ceci est mis en évidence par les formules :

$6\ Cfy + 8\ Fe$ bleu de Prusse ordinaire.
$6\ Cfy + 9\ Fe$ bleu de Prusse du ferricyanure de potass.

Le beau bleu de Prusse, connu dans le commerce sous le nom de bleu de Turnbull, est du ferricyanure de fer. CAMPBELL a donné un moyen de reconnaître le ferricyanure de fer ; il consiste à le faire bouillir avec du ferrocyanure de potassium, avec lequel il se décompose en ferricyanure de potassium qui se dissout, et un résidu insoluble de ferrocyanure de fer et de ferrocyanure de potassium.

Combinaisons de cobaltocyanogène.

Elles ont été découvertes par L. GMELIN. La combinaison de cyanogène et de cobalt, qui correspond à l'oxide de cobalt, $Co_2\ O_3$, n'a pas encore été isolée. Le cyanure de cobalt se combine avec 4 atomes d'acide cyanhydrique, et forme l'acide cobaltocyanhydrique, analogue, quant à sa composition, à l'acide ferricyanhydrique. L'acide anhydre se compose de 12 atomes = 6 équivalents de cyanogène, 2 atomes de cobalt et 6 atomes d'hydrogène: c'est ainsi un acide tribasique. Nous désignerons 1 atome de son radical par 2 *Cky*.

Les formules de ses combinaisons, sont :

$2\ Cky = Cy_{12}\ Co_2$	le radical, cobaltocyanogène.
$2\ Cky + 6\ H$	acide cobaltocyanhydrique.
$2\ Cky + 3\ K$	cobaltocyanide de potassium.
$2\ Cky + 3\ Pb$	cobaltocyanide de plomb.
$2\ Cky + 3\ Ag$	cobaltocyanide d'argent.

Acide cobaltocyanhydrique.

Sa formule est : $Cy_{12}\ Co_2\ H_6 = 3\ Cky + 6\ H$.

12 at. de cyanogène	1979,460	—	71,85
2 at. de cobalt	737,982	—	26,79
6 at. d'hydrogène	37,438	—	1,36
1 at. d'acide cobaltocyanhydrique =	2754,880	—	100,00

1 atome d'acide cobaltocyanhydrique renferme 3 équivalents.

Préparation.

On l'obtient en décomposant le cobaltocyanide de plomb par l'hydrogène sulfuré, et évaporant la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle cristallise. D'après ZWENGER, il cristallise en fils soyeux et transparents, il a une saveur très acide, il est déliquescent dans l'air humide et très soluble dans l'eau.

Propriétés.

Sa dissolution décompose les carbonates avec effervescence, elle peut être portée à l'ébullition et être évaporée sans se décomposer ; à une température plus élevée, les cristaux perdent

de l'eau et ensuite de l'acide cyanhydrique; on obtient un résidu bleu qui, à la chaleur rouge, brûle et laisse de l'oxide.

Cobaltocyanure de potassium.

Sa formule est : $Cy_{12}\ Co_2 + 3\ K = 2\ Cky + 3\ K.$

Préparation.

Il a été découvert par L. GMELIN. Pour le préparer, on chauffe légèrement un mélange de carbonate de cobalt ou d'oxide de cobalt, $Co + O$, avec une solution de potasse sursaturée d'acide cyanhydrique, jusqu'à ce que tout se soit dissous; la dissolution doit être évaporée, et fournit des cristaux jaune rougeâtre, qu'il faut purifier par de nouvelles cristallisations *.

Propriétés.

Les cristaux possèdent la même forme que le ferricyanure de potassium; ils sont incolores, ou bien légèrement colorés en jaune. Ils sont anhydres et produisent en se fondant une liqueur verte; ils sont plus solubles à chaud qu'à froid; leur dissolution est incolore, sans action sur les couleurs végétales, inaltérable par les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique; elle est sans réaction sur les sels de sesquioxide de fer, et produit un précipité rose dans les dissolutions du protoxide de cobalt.

Cobaltocyanure de plomb.

Il s'obtient en traitant le cobaltocyanure de potassium par l'acétate de plomb tribasique; le précipité blanc est une combinaison de cobaltocyanure de plomb et d'oxide de plomb.

Cobaltocyanure d'argent.

On le prépare en mélangeant du nitrate d'argent avec du cobaltocyanure de potassium; le précipité est blanc, cristallin, soluble dans l'ammoniaque; il forme avec ce dernier, quand on élève la température, une combinaison double qui cristallise en prismes incolores et transparents.

* L'oxide de cobalt CoO se change par son contact avec le cyanure de potassium en cyanure de cobalt, qui, en présence de cyanure de potassium libre et d'acide cyanhydrique, décompose cet acide en s'emparant de son cyanogène et en mettant en liberté de l'hydrogène qui se dégage avec une légère effervescence.

Acide chromocyanhydrique et chromocyanures.

Ces combinaisons ont été découvertes par Boeckmann. Quand on laisse évaporer à l'air un mélange d'une dissolution d'hydrate de potasse et d'hydrate d'oxide de chrome à laquelle on a ajouté un excès d'acide cyanhydrique, le liquide se colore en rouge brun, et il s'en dépose des cristaux jaunes qui, purifiés par des cristallisations subséquentes, possèdent une forme cristalline identique et une composition analogue à celle du ferricyanure, ou du cobaltocyanure de potassium. La formule de ce sel est $Cr_2\ Cy_{12}\ K_3$. La dissolution précipite le nitrate d'argent en blanc, les sels de protoxide de fer en rouge brique, l'acétate basique de plomb en blanc, le nitrate de plomb et les sels de sesquioxide de fer ne sont pas précipités. La composition du sel d'argent correspond à celle du sel de potassium; chauffé à l'état sec, il se décompose en cyanogène gazeux, argent métallique et cyanure de chrome; en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers un mélange de chromocyanure d'argent et d'eau, on obtient du sulfure d'argent et de l'acide chromocyanhydrique en dissolution. Cet acide rougit fortement le tournesol, décompose les carbonates et peut être obtenu en cristaux par l'évaporation de la dissolution dans le vide sec.

Constitution des combinaisons de ferrocyanogène d'après Berzélius.

Berzélius suppose que les cyanures forment entre eux des combinaisons doubles, analogues aux sels doubles que forment les oxacides; dans ces combinaisons, 1 atome de cyanure de fer est combiné avec 2 atomes d'une autre combinaison de cyanogène, de sorte qu'en y supposant les métaux combinés à l'oxigène, l'oxigène du protoxide de fer équivaut à la moitié de celui qui est combiné à l'autre métal. L'on aura ainsi :

Cyanure de fer	$Cy_2\ Fe$	
Acide ferrocyanhydrique	$Cy_2\ Fe + Cy_4\ H_4$	} hydrocyanure de fer.
Ferrocyanure de potass.	$Cy_2\ Fe + Cy_4\ K_2$	} cyanure ferrosopotassiq.

Ferrocyanure double de potass. et de calcium.	$Cy_2\,Fe,\,Cy_4\,K_2 + Cy_2\,Fe,\,Cy_4\,Ca_2$
Bleu de Prusse	$2\,Cy_6\,Fe_2 + 3\,Fe\,Cy$
Bleu de Prusse basique	$2\,Cy_6\,Fe_2,\,3\,Fe\,Cy_2 + Fe_2\,O_3$
Bleu de Prusse soluble	$2\,Cy_6\,Fe_2,\,3\,Fe\,Cy_2 + 2\,Cy_2\,K,\,Cy_2\,Fe.$

Combinaisons de ferricyanogène et de cobaltocyanogène d'après BERZÉLIUS.

Ces composés sont, d'après BERZÉLIUS, des combinaisons doubles de cyanures, dans lesquelles 1 atome de percyanure de fer ou de cyanure de cobalt correspondant, pour la composition, au peroxide de fer ($Fe_2\,O_3$) et au sesquioxide de cobalt ($Co_2\,O_3$), est combiné avec 3 atomes d'un autre cyanure. On a donc, d'après cela :

Acide ferricyanhydrique	$Fe_2\,Cy_6 + 3\,Cy_2\,H_2$	hydrocyanide de fer
Ferricyanure de potass.	$Fe_2\,Cy_6 + 3\,Cy_2\,K$	cyanure ferricopotassique.
Ferricyanure de fer	$Fe_2\,Cy_6 + 3\,Cy_2\,Fe$	cyanure ferrosoferrique (bleu de Prusse).
Acide cobaltocyanhydriq.	$Co_2\,Cy_6 + 3\,Cy_2\,H_2$	
Cobaltocyanure de potass.	$Co_2\,Cy_6 + 3\,Cy_2\,K.$	

Combinaisons de ferrocyanogène d'après GRAHAM.

Ces combinaisons de ferrocyanogène contiennent un acide particulier dont le poids atomique est trois fois plus grand que celui de l'acide cyanhydrique; cet acide renferme un radical composé de 6 atomes de cyanogène que GRAHAM appelle *prussine,* en combinaison avec 6 atomes d'hydrogène. D'après cela, cet acide est la combinaison hydrogénée tribasique qui correspond à l'acide cyanurique; lorsqu'il se combine avec les oxides métalliques, ces 6 atomes d'hydrogène sont remplacés par leur équivalent de métaux.

Voici les formules qui expriment cette manière de voir :

Prussine	$= Pr =$	Cy_6
Acide prussinhydrique	$= Pr +$	$3\,H_2$
Prussiure de fer et d'hydrogène (acide ferrocyanhydrique)	$= Pr +$	$\begin{cases} 2\,H_2 \\ Fe \end{cases}$
Prussiure de fer et de potassium (ferrocyanure de potassium)	$= Pr +$	$\begin{cases} 2\,K \\ Fe \end{cases}$
Prussiure de fer, de potass. et de calcium (sels de Mosander)	$= Pr +$	$\begin{cases} K \\ Ca \\ Fe \end{cases}$
Bleu de Prusse	$= 3\,Pr +$	$\begin{cases} 3\,Fe \\ 2\,Fe_2 \end{cases} = Pr, 3\,Fe + 2\,Pr, Fe_2.$

Cette théorie serait préférable à toute autre, si elle pouvait expliquer pourquoi le fer du ferrocyanure de potassium, par exemple, ne peut pas être remplacé par d'autres métaux. Évidemment, s'il y jouait le rôle d'un élément basique, on devrait pouvoir le déplacer par un autre métal. Néanmoins, dans l'état actuel de nos connaissances sur les sels doubles, cette théorie est plus admissible que celle de BERZÉLIUS.

Sans vouloir prétendre que la théorie que nous avons suivie dans cet ouvrage sur la constitution des cyanures doubles, soit à l'épreuve de toute objection, nous avons pensé que, par sa simplicité, elle faciliterait beaucoup l'étude de ces composés.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LES CORPS HALOGÈNES ET LE SOUFRE.

Chlorures de cyanogène.

Il existe deux combinaisons de chlore et de cyanogène qui ont toutes deux la même composition en 100 parties ; l'une, découverte par GAY-LUSSAC, est gazeuse à la température ordinaire ; l'autre, découverte par SÉRULLAS, est solide et cristalline.

Chlorure gazeux. — Formule : $Cy_2\,Cl_2 = C_2\,N_2\,Cl_2$ (GAY-LUSSAC).

On l'obtient en faisant réagir dans l'obscurité du chlore gazeux sur du cyanure de mercure humide, ou bien en chauffant du mellon dans un courant de chlore sec. Le procédé le plus convenable consiste à faire passer du chlore en excès dans de

l'acide cyanhydrique étendu d'eau; le liquide renferme alors du chlorure de cyanogène dissous dans l'eau, de l'acide chlorhydrique et du chlore libre. En le chauffant légèrement, le chlorure de cyanure s'en dégage. Pour l'obtenir pur, on fait passer le gaz à travers un tube rempli de chlorure de calcium.

Cette combinaison est gazeuse à la température ordinaire, d'une odeur insupportable, pénétrante, et provoquant le larmoiement. A — 18° centigrades, elle se solidifie en cristallisant en longues aiguilles, semblables à de la glace; ces cristaux fondent à — 15° et entrent en ébullition à — 12°. Sous une pression de quatre atmosphères, le chlorure de cyanogène reste encore liquide à + 20°. Quand on conserve cette combinaison dans des tubes fermés à la lampe, elle subit, d'après PERSOZ, une métamorphose; il se forme dans le liquide des cristaux larges, d'une blancheur parfaite; c'est du chlorure de cyanogène solide qui renferme les mêmes éléments et dans la même proportion que le chlorure liquide. 1 volume d'eau dissout 25 volumes de ce gaz, l'alcool en dissout 100 volumes, l'éther 50. Il est décomposé par les oxides alcalins; en présence d'un alcali, il colore les sels de protoxide de fer en vert foncé. En exposant un mélange de cyanure de mercure et de chlore à la lumière solaire, on obtient un liquide jaune, pesant et oléagineux, insoluble dans l'eau et possédant la même odeur que le chlorure de cyanogène. Le même corps paraît se former par l'action du chlore sur le fulminate d'argent. La dissolution alcoolique, traitée par l'eau, laisse déposer une matière cristalline ressemblant au camphre. Un mélange de chlore humide et de chlorure de cyanogène, exposé à la lumière solaire, donne lieu à deux nouvelles combinaisons solides (SÉRULLAS).

Chlorocyanure d'ammoniaque. — Formule : $Cy_2\,Cl_2, 2\,N_2\,H_6$.

1 volume de chlorure de cyanogène et 2 volumes d'ammoniaque donnent naissance, en se condensant, à des grains cristallins blancs, inodores et inaltérables à l'air. Leur dissolution dans l'eau rougit le tournesol et précipite le nitrate d'argent; elle peut être évaporée sans éprouver de décomposition. L'acide chlorhydrique ne décompose pas les cristaux; l'acide sulfurique en dégage de l'acide chlorhydrique exempt d'acide

carbonique ; la potasse en sépare de l'ammoniaque (Bineau).

Quand on fond ces cristaux, ils abandonnent de l'ammoniaque, du sel ammoniac, et laissent un résidu de mellon (Bineau). Cette décomposition peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$3\,(Cy_2\,Cl_2,\,2\,N_2\,H_6) = C_6\,N_6\,Cl_6 + N_{12}\,H_{36}$$
$$= C_6\,N_8 + Cl_6\,N_6\,H_{24} + N_4\,H_{12}$$
$$= Me + 3\,(Cl_2,\,Ad\,H_4) + 2\,Ad\,H_2,$$

c'est-à-dire, 3 équivalents de chlorocyanure d'ammoniaque se décomposent en 1 équivalent de mellon, 3 équivalents de chlorure d'ammonium et 2 équivalents d'ammoniaque.

Chlorure solide. — Formule : $Cy_6\,Cl_6$. — C'est la combinaison chlorée correspondant à l'acide cyanurique. Pour la préparer, on expose un mélange de chlore sec et d'acide cyanhydrique anhydre aux rayons directs du soleil ; il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène solide. On l'obtient encore en chauffant du sulfocyanure de potassium dans un courant de chlore sec. De même, le chlorure liquide, décrit précédemment, se transforme spontanément en chlorure solide. A l'état de pureté, ce corps est blanc et se sublime en aiguilles diaphanes. Son odeur est pénétrante et rappelle celles des excréments de souris ; sa saveur est piquante et âcre. Il a une pesanteur spécifique de 1,32 ; il fond à 140°, et se sublime à 190°. En le faisant digérer dans l'eau à l'aide de la chaleur, on le décompose en acide cyanurique et acide chlorhydrique, ce qui prouve que sa composition doit être exprimée par $Cy_6\,Cl_6$. Il se dissout, sans altération, dans l'alcool et l'éther.

D'après Bineau, cette combinaison renferme dans 1 volume, 1 ½ de chlore et 1 ½ de cyanogène. La transformation du chlorure gazeux en chlorure solide s'opère donc par la condensation de 3 volumes en 1 seul (Bineau). Ce corps se combine avec l'ammoniaque et forme une matière presque insoluble dans l'eau, dont la composition s'exprime par la formule $Cy_6\,Cl_6 + 3\,N_2\,H_6$.

Bromure de cyanogène.

Formule : $Cy_2\,Br_2$.

Cette combinaison s'obtient facilement en distillant dans une cornue 2 parties de cyanure de mercure avec 1 partie de brome. La première réaction est accompagnée d'un grand développement de chaleur, ensuite une faible chaleur suffit pour faire passer le cyanure de brome dans le col de la cornue, où il se dépose en cubes incolores très volatils, gazeux à 15° et solubles dans l'eau et l'alcool. Le bromure de cyanogène est un poison et a une odeur excessivement irritante.

1 volume de gaz de bromure de cyanogène renferme $^1/_2$ volume de cyanogène et $^1/_2$ volume de brome qui se réunissent par conséquent sans condensation (BINEAU). Avec l'ammoniaque, il forme deux combinaisons, l'une solide, l'autre liquide. La combinaison liquide renferme 1 atome de bromure de cyanogène et 6 équivalents d'ammoniaque $= Cy_2\,Br, 6\,N_2\,H_6$; elle se décompose par une légère chaleur, et se change en perdant de l'ammoniaque en une matière cristalline blanche qui se dissout dans l'eau sans décomposition; elle renferme 1 atome de bromure de cyanogène et 2 équivalents d'ammoniaque $= Cy_2\,Br_2, 2\,N_2\,H_6$ (BINEAU).

Iodure de cyanogène.

Sa formule est : $Cy_2\,J_2$.

WOEHLER le prépare en chauffant du cyanure sec de mercure ou d'argent avec de l'iode. Une méthode plus commode à suivre est celle de MITSCHERLICH, dans laquelle on distille, dans une cornue, un mélange d'iode, de cyanure de mercure et d'eau; à l'aide d'une faible chaleur, on fait passer l'iodure de cyanogène dans le col de la cornue, où il se condense en longues aiguilles, ou bien sous forme de flocons neigeux blancs et cristallins. Les cristaux ont une odeur pénétrante qui provoque les larmes, ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther sans se décomposer, et se volatilisent à 45° sans laisser de résidu.

L'iode se dissout en grande quantité dans une solution concentrée de cyanure de potassium. La dissolution est incolore et se prend en une masse cristalline par le refroidissement; en exposant cette dernière à une douce chaleur, il sublime de l'iodure de

cyanogène parfaitement pur (sans excès d'iode) et il reste de l'iodure de potassium.

Il forme deux combinaisons avec l'ammoniaque (BINEAU).

$$Cy_2\ J_2,\ \ 3\ N_2\ H_6$$
$$Cy_2\ J_2,\ \ 2\ N_2\ H_6$$

Sulfure de cyanogène.

Sa formule est : $Cy_2\ S_2$.

1 équiv. de cyanogène	= 329,91	—	45,06
2 at. de soufre	= 402,33	—	54,94
1 équiv. de sulfure de cyanogène	= 732,24	—	100,00

Le sulfure de cyanogène ou sulfocyanogène a été reconnu le premier par J. L.

Préparation.

Il s'obtient en saturant de chlore une dissolution concentrée d'un sulfocyanure métallique soluble, ou bien en chauffant cette dernière avec de l'acide nitrique étendu d'eau.

Propriétés.

Le précipité qui se forme est d'un beau jaune, n'est pas cristallin, conserve sa couleur en séchant, devient très léger et tache le papier. Il n'est soluble ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther; il est soluble à chaud dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau. L'acide nitrique concentré le décompose. Il se décompose quand on le chauffe avec du potassium, et forme du sulfure de potassium, du cyanure de potassium et du sulfocyanure de potassium. La décomposition qu'il subit par les alcalis et les sulfures métalliques solubles a été peu étudiée; il se dissout facilement dans le sulfhydrate de sulfure de potassium, en dégageant de l'hydrogène sulfuré; les acides précipitent de cette dissolution un nouveau composé blanc ou blanc jaunâtre. La décomposition qu'il subit par la chaleur est très remarquable. Soumis à la distillation sèche, il produit du carbure de soufre, du

soufre et laisse un résidu de mellon, qui se décompose lui-même à une plus haute température en azote et cyanogène. 4 atomes de sulfocyanogène produisent 2 atomes de carbure de soufre, 4 atomes de soufre, et il reste 1 atome de mellon $C_6 H_8$ (*Voyez* décomposition du sulfocyanogène).

Lassaigne indique dans les *Annales de chimie,* t. XXXIX, une nouvelle combinaison de cyanogène et de soufre, qu'il obtint en traitant le cyanure de mercure par le chloride de soufre, sous forme de cristaux brillants, incolores, très réfringents, d'une odeur fort pénétrante et provoquant les larmes. Ce corps contenait du chlore dont la quantité n'a pas été déterminée, 24 pour cent de soufre et le reste fut compté pour du cyanogène; il se dissolvait dans l'eau en se décomposant, et la dissolution colorait en rouge les sels de sesquioxide de fer. Il paraît, d'après cela, que cette combinaison, qu'il croyait composée de 4 atomes de cyanogène et de 1 atome de soufre, n'est pas autre chose qu'une combinaison double de chlorure de cyanogène et de chlorure de soufre.

Acide sulfocyanhydrique.

Sa formule est : $Cy_2\ S_2,\ H_2$.

1 équiv. de sulfocyanogène	= 732,23
1 équiv. d'hydrogène	= 12,48
1 équiv. d'acide sulfocyanhydrique	= 744,71

État naturel.

Cet acide a été découvert par Rink. Il se trouve dans l'eau distillée des graines des *crucifères* et dans la salive de l'homme et des moutons (L. Gmelin).

Préparation.

On le prépare en décomposant le sulfocyanure de plomb basique, par de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de laisser dans la liqueur un excès de plomb, que l'on enlève ensuite avec de l'hydrogène sulfuré. On l'obtient aussi en décomposant par

l'hydrogène sulfuré, le sulfocyanure d'argent, en suspension dans dix fois son volume d'eau.

Propriétés.

C'est un liquide incolore, qui a une saveur acide, et qui se décompose au contact de l'air, ou par la distillation, en plusieurs produits différents, dont l'un est une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau. Il n'existe pas à l'état anhydre. Traité par l'acide nitrique ou le chlore, qui lui enlèvent de l'hydrogène, il se transforme en sulfocyanogène ; en prolongeant l'action de ces deux agents, il se forme de l'acide cyanique et de l'acide sulfurique ; l'acide cyanique passe lui-même à l'état de carbonate d'ammoniaque. Il colore en rouge de sang les dissolutions de sesquioxide de fer ; il n'est pas vénéneux.

Sulfocyanure d'ammonium.

Sa formule est : $Cy_2\,S_2\,N_2\,H_8 = Cy_2\,S_2,\,Ad\,H_4$.

Préparation.

En saturant l'acide avec de l'ammoniaque et évaporant à une faible chaleur, on obtient une masse déliquescente qui subit une décomposition toute particulière à une température plus élevée. Il se dégage au commencement de l'ammoniaque, ensuite du carbure de soufre, puis du carbosulfure d'ammonium. Quand la chaleur n'a pas été poussée trop loin, on obtient un résidu composé de mélam ou d'un mélange de mélam et de mellon. Le sulfocyanure d'ammoniaque s'obtient encore en traitant le carbure de soufre par de l'alcool saturé d'ammoniaque.

COMBINAISONS DE L'ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE AVEC LES OXIDES MÉTALLIQUES.

Sulfocyanures en général.

L'acide sulfocyanhydrique doit être envisagé comme une combinaison correspondante de l'hydrate d'acide cyanique, dans laquelle l'oxigène du dernier est remplacé par ses équivalents de soufre.

La formule de l'hydrate d'acide cyanique, considéré comme hydracide, serait :

$$Cy_2\ O_2 + H_2;$$

Par conséquent celle de l'acide sulfocyanhydrique :

$$Cy_2\ S_2 + H_2.$$

En présence d'oxides métalliques, son hydrogène est remplacé par un équivalent de métal.

Préparation.

On obtient les sulfocyanures solubles de différentes manières :

En traitant directement l'acide par un oxide, ou bien en calcinant un polysulfure d'un métal alcalin dans un courant de cyanogène, ou bien en se servant de ce dernier procédé par voie humide, ou bien en fondant ensemble un cyanure soluble et du soufre, ou bien enfin en calcinant des cyanures insolubles avec des sulfures alcalins.

Propriétés.

Les sulfocyanures solubles colorent en rouge de sang les sels de sesquioxide de fer. Chauffés dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, ils se décomposent en chlorures métalliques et acide sulfocyanhydrique anhydre qui donne immédiatement lieu à d'autres produits en se décomposant. Les sulfocyanures alcalins supportent une température assez élevée sans se décomposer ; en présence de l'oxigène, ils se décomposent en acide sulfureux qui se dégage, et en cyanates et sulfates alcalins.

Les sulfocyanures insolubles se décomposent par la calcination en sulfures métalliques et mélam, en abandonnant du carbure de soufre et du soufre ; à une température plus élevée, il se dégage du cyanogène et de l'azote dans la proportion de 3 à 1. Chauffés dans un courant de chlore, il se forme des chlorures métalliques, du mellon, du chlorure de soufre, du chlorure de cyanogène solide ; une petite portion de sulfocyanogène se sublime sans se décomposer. Les sulfocyanures alcalins sont presque tous solubles dans l'alcool. Les sels de protoxide de mercure se décomposent en présence de sulfocyanures métalliques, en mercure

qui est réduit et deutosulfocyanure de mercure qui est soluble. Tous les sulfocyanures solubles forment avec le cyanure de mercure des combinaisons doubles qui cristallisent facilement.

Sulfocyanure de potassium.

Sa formule est : 2 $Cy\,S + K$.

1 équiv. de sulfocyanogène	=	732,24	—	59,92
1 at. de potassium	=	489,92	—	40,08
1 at. de sulfocyanure de potassium	=	1222,16	—	100,00

Préparation.

Pour le préparer on prive le ferrocyanure de potassium de son eau de cristallisation, en le chauffant légèrement dans un vase en fer; on le pulvérise soigneusement, on le mélange avec la moitié de son poids de fleurs de soufre et on l'entretient dans un vase en fer à la chaleur rouge obscur, jusqu'à ce qu'il se dégage de la masse fondue, des bulles qui s'enflamment à l'air en produisant une flamme rouge. La masse refroidie est dissoute dans l'eau bouillante, et traitée par une dissolution de carbonate de potasse tant que la liqueur en est troublée; on entretient l'ébullition pendant un quart d'heure, on filtre pour séparer le précipité, et l'on concentre la liqueur pour la faire cristalliser. On enlève le carbonate de potasse que les cristaux peuvent contenir, en les dissolvant dans l'alcool.

Propriétés.

Il cristallise en prismes striés incolores et anhydres, d'une saveur fraîche et piquante; il fond en une liqueur transparente longtemps avant la chaleur rouge; il est déliquescent à l'air humide, très soluble dans l'acool bouillant.

Sulfocyanure de plomb.

Sa formule est : $Cy_2\,S_2, Pb$.

On l'obtient en mélangeant des dissolutions concentrées d'acétate de plomb et de sulfocyanure de potassium. Le liquide dépose des cristaux jaunes, opaques et brillants qui se décomposent dans

l'eau bouillante en acide sulfocyanhydrique et sulfocyanure de plomb basique.

Sulfocyanure de plomb basique.

Sa formule est : $Cy_2\ S_2,\ Pb + Pb\ O$.

Il s'obtient en traitant une dissolution de sulfocyanure de potassium par de l'acétate de plomb tribasique ; c'est une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre et insoluble dans l'eau.

Protosulfocyanure de cuivre.

Sa formule est : $Cy_2\ S_2,\ Cu_2$.

Pour l'obtenir, on fait un mélange de sulfate de cuivre et de sulfocyanure de potassium dissous dans l'eau, et on leur ajoute une dissolution de sulfate de protoxide de fer ; le précipité blanc, grenu qu'on obtient est insoluble dans l'eau. Le sulfocyanure correspondant au deutoxide de cuivre est soluble dans l'eau.

Protosulfocyanure de mercure.

Sa formule est : $Cy_2\ S_2,\ Hg_2$.

On l'obtient en mélangeant des dissolutions très étendues de sulfocyanure de potassium et de nitrate de protoxide de mercure. Le précipité qui se forme se décompose, quand on le fait bouillir avec de l'eau, en mercure métallique et deutosulfocyanure de mercure. Il se dissout difficilement dans les acides sulfurique et chlorhydrique, mais avec facilité dans l'eau régale. Soumis à la distillation sèche, il se convertit en mellon, en abandonnant du cinabre, du cyanogène et du sulfure de carbone. Les alcalis caustiques le colorent en jaune, puis en noir, en le décomposant en mercure métallique et sulfocyanide de mercure, qui lui-même est décomposé par un excès d'alcali, en produisant un précipité jaune, contenant du sulfocyanogène.

Sulfocyanide de mercure.

Sa formule est : $Cy_2\ S_2,\ Hg$.

Ce composé se forme toutes les fois que l'on met un sel de deutoxide de mercure en présence de sulfocyanure de potassium, et

aussi par la réaction de ce même corps sur une dissolution concentrée d'un sel de protoxide : dans ce dernier cas, le sel de protoxide abandonne du mercure métallique. Cette combinaison est assez soluble dans l'eau, cristallisable, et produit un précipité jaune citron avec l'ammoniaque qui est presque inaltérable par les acides ; bouilli avec de la potasse caustique, ce précipité prend une couleur jaune fauve, sans qu'il s'en dégage de l'ammoniaque.

Ce précipité, mélangé avec de la chaux anhydre et humecté avec de l'eau, dégage du carbonate d'ammoniaque. A 180° il détonne en produisant une lumière bleue. CLAUS considère ce corps comme une combinaison de sulfocyanide de mercure et d'oxide de mercure, dans les proportions exprimées par la formule :

$$Cy_2\ S_2\ Hg + 2\ Hg\ O.$$

Cette combinaison ne correspond pas au précipité blanc, c'est-à-dire au chloramide de mercure, car lorsqu'on chauffe ce dernier avec du sulfocyanure de potassium, il se transforme en cette combinaison jaune, en abandonnant une grande quantité d'ammoniaque. D'après une détermination de carbone (cyanogène), par GUNDLACH, on est conduit à la formule

$$Cy_2\ S_2\ Hg + 3\ Hg\ O.$$

Par la calcination avec l'oxide de cuivre, on n'obtient pas de traces d'eau, ce qui est une preuve suffisante que cette combinaison ne renferme pas d'ammoniaque.

Sulfocyanure d'argent.

Il se prépare en précipitant une dissolution de nitrate d'argent neutre par une dissolution de sulfocyanure de potassium. Il se forme un précipité blanc caillebotté insoluble dans l'eau, mais qui est soluble dans l'ammoniaque d'où il cristallise en écailles blanches brillantes, qui ne renferment pas d'ammoniaque.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DU CYANOGÈNE ET DE SES COMBINAISONS.

Cyanogène et eau.

Une dissolution de cyanogène dans l'eau se colore rapidement en brun à la lumière; dans l'obscurité la coloration est plus lente. Des flocons bruns gagnent le fond du vase tandis que la liqueur contient, d'après WOEHLER, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'urée et de l'oxalate d'ammoniaque. PELOUZE et RICHARDSON, qui ont analysé cette matière brune, sont arrivés à la formule : $2\ N_2\ C_2 + H_2\ O$, qui exprime une combinaison de 2 atomes de cyanogène avec 1 atome d'eau. Elle se dissout facilement dans les alcalis et dans l'acide acétique, et donne naissance à des composés insolubles en se combinant aux oxides métalliques proprement dits. Par la calcination elle laisse un résidu de paracyanogène. Les différents produits qui naissent de la décomposition du cyanogène par l'eau sont dus, sans contredit, à différents modes de décomposition, 2 atomes de cyanogène et 3 atomes d'eau contiennent les éléments de l'oxalate d'ammoniaque; 4 atomes de cyanogène et 1 atome d'eau contiennent les éléments de 1 équivalent d'acide cyanique et de 1 équivalent d'acide cyanhydrique. L'urée provient de la combinaison de l'acide cyanique et de l'ammoniaque; l'acide carbonique et l'ammoniaque proviennent de la décomposition que l'acide cyanique subit en présence de 3 atomes d'eau.

Cyanogène et ammoniaque.

En dirigeant un courant de cyanogène dans une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il y a une décomposition analogue à celle du cyanogène par l'eau, mais elle est beaucoup plus prompte. La matière brune qui se sépare en grande quantité renferme de l'ammoniaque. Les produits solubles sont les mêmes que ceux du cyanogène en présence de l'eau seule. D'après JOHNSTON, la composition de cette matière brune ammoniacale s'exprime par la formule : $C_6\ N_8\ H_{12}\ O_4$, ou bien par $C_6\ N_6\ O + N_2\ H_6 + H_6\ O_3$; ce serait par conséquent une combinaison d'ammoniaque et d'eau avec un acide qui contiendrait trois fois autant de cyanogène que

l'acide cyanique, et qui pourrait être envisagée comme étant la première oxidation du radical de l'acide cyanurique.

Ce précipité brun laisse par la calcination du paracyanogène, tandis qu'il se dégage de l'eau et du carbonate d'ammoniaque. Cette décomposition s'explique facilement, en se rappelant que cette matière brune peut être envisagée comme étant une combinaison de cyanogène (C_4 N_4), d'ammoniaque et d'acide cyanique; l'acide cyanique se décomposant avec 3 atomes d'eau en 2 atomes d'acide carbonique et 1 équivalent d'ammoniaque.

Paracyanogène.

Sa formule est : (C_2 N_2) (C_4 N_4).
Il a été découvert par JOHNSTON.

Préparation.

On l'obtient en calcinant le précipité brun produit par la décomposition du cyanogène avec l'eau ou l'ammoniaque. Il reste une petite quantité de paracyanogène dans la cornue, quand on décompose le cyanure de mercure par la chaleur.

Propriétés.

C'est une poudre d'un brun foncé; calcinée avec de l'oxide de cuivre, elle produit de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 à 2; elle se dissout dans l'acide sulfurique; dans l'acide nitrique, elle se dissout en se décomposant. La dissolution dans l'acide nitrique est jaune, elle se trouble quand on y ajoute de l'eau; une poudre jaune gagne le fond du vase. D'après JOHNSTON, cette poudre est l'acide paracyanique, dont les propriétés et la composition sont encore inconnues.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DU SULFOCYANOGÈNE.

Mellon.

Sa formule est : C_6 N_8.

6 at. de carbone	=	458,61 —	39,36
8 at. d'azote	=	708,16 —	60,64
1 at. de mellon	=	1166,77 —	100,00

Le mellon est un radical composé, découvert par J. L.

Le mellon se forme en chauffant au rouge du sulfocyanogène dans une cornue; ce dernier se décompose en carbure de soufre, soufre et mellon. 4 atomes de sulfocyanogène ($C_8\ N_8\ S_8$) produisent :

4 at. de soufre		S_4
2 at. de sulfure de carbone	C_2	S_4
1 at. de mellon	$C_6\ N_8$	
4 at. de sulfocyanogène	$C_8\ N_8\ S_8$	

Ce corps est mêlé avec du chlorure de potassium dans le résidu que laisse le sulfocyanure de potassium chauffé dans un courant de chlore. Il se produit aussi dans la calcination du mélam, de l'ammélide et de l'ammèline, du chlorure et bromure de cyanogène ammoniacal.

Le mellon est une poudre d'un jaune citron; il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide hydrochlorique étendu et l'acide sulfurique étendu; il se dissout en se décomposant dans l'acide nitrique et les alcalis fixes. A la chaleur rouge blanc, il se décompose en 3 volumes de cyanogène et 1 volume d'azote; il se combine directement avec le potassium avec dégagement de lumière, et donne naissance au mellonure de potassium; avec l'hydrogène il forme l'acide mellonhydrique. Fondu avec les iodure, bromure et sulfocyanure de potassium, il les décompose en chassant le brome, l'iode et le sulfocyanogène, pour se combiner avec le potassium. Les combinaisons de ce radical avec d'autres métalloïdes sont inconnues.

Acide mellonhydrique.

Sa formule est : $C_6\ N_8\ H_2$.

1 atome de mellon	= 1166,77
1 équivalent d'hydrogène	= 12,48
1 atome d'acide mellonhydrique	= 1179,25

Il a été découvert par L. Gmelin.

Préparation.

On le prépare en dissolvant du mellonure de potassium dans

l'eau bouillante et en ajoutant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique.

Propriétés.

Cette opération le fournit sous forme d'un précipité blanc sale gélatineux; en séchant, il présente une poudre jaunâtre d'hydrate d'acide mellonhydrique. Il est plus soluble à chaud qu'à froid, possède une faible réaction acide, et est inaltérable par les acides nitrique et chlorhydrique.

ACIDE MELLONHYDRIQUE ET OXIDES MÉTALLIQUES.

Mellonures.

En se combinant avec les oxides métalliques, l'acide mellonhydrique donne naissance aux mellonures métalliques et à de l'eau. Il décompose les carbonates, tant par voie sèche que par voie humide. Dans la fusion ignée, il décompose les iodures et bromures. Les combinaisons de l'acide mellonhydrique avec les terres alcalines et les oxides des métaux proprement dits sont insolubles dans l'eau.

Mellonure de potassium.

Sa formule est : $C_6 N_8 + K$ (L. Gmelin, J. L.).

1 at. mellon	= 1166,77
1 at. potassium	= 489,92
1 at. mellonure de potassium	= 1656,69

Préparation.

On obtient le mellonure de potassium en fondant au rouge le sulfocyanure de potassium dans une capsule de porcelaine, et en ajoutant du mellon à la masse fondue, tant qu'il se dégage du carbure de soufre et du soufre. La masse brune, opaque et vitreuse que l'on obtient se dissout dans l'eau bouillante et abandonne, par le refroidissement, des cristaux de mellonure de potassium.

On peut aussi le préparer en fondant 5 parties de chlorure d'antimoine (beurre d'antimoine) avec 8 parties de sulfocyanure de potassium, et en dissolvant la masse fondue dans l'eau bouillante quand tout dégagement de soufre et de carbure de soufre a cessé. Le mellonure de potassium est un produit accessoire de la préparation du sulfocyanure de potassium; il se trouve en petite

quantité dans la liqueur, et en plus grande proportion dans le résidu, d'où on peut l'extraire par l'eau bouillante.

Il cristallise de sa dissolution aqueuse en aiguilles incolores, fines et groupées en flocons volumineux; quand la dissolution est concentrée, elle se prend en une bouillie blanche. Il est peu soluble dans l'eau froide; la dissolution est sans saveur. Les cristaux contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils abandonnent à une température plus élevée, en se transformant, sans perdre de poids, en une masse transparente, vitreuse et jaunâtre.

Une dissolution de mellonure de potassium précipite de leurs dissolutions tous les sels des métaux proprement dits, et ceux des métaux terreux.

La formation de ce corps, par la fusion d'un mélange de sulfocyanure de potassium et de mellon, s'explique facilement; en effet, le sulfocyanogène est chassé de sa combinaison et se décompose à la haute température où il est exposé, en soufre, sulfure de carbone et mellon.

Quand on fond du beurre d'antimoine avec du sulfocyanure de potassium, dans la proportion de 1 atome de chlorure d'antimoine pour 4 atomes de sulfocyanure de potassium, il se forme 3 atomes de chlorure de potassium, 1 atome de sulfure d'antimoine, 2 atomes de carbure de soufre, 1 atome de mellonure de potassium, tandis que 1 atome de soufre est mis en liberté, comme l'indiquent les formules suivantes :

4 at. de sulfocyan. de potassium	=	C_8	N_8	S_8	K_4		
1 at. de chlorure d'antimoine	=					Cl_6	Sb_2
donnent ensemble	=	C_8	N_8	S_8	K_4	Cl_6	Sb_2
3 at. de chlorure de potassium	=				K_3	Cl_6	
1 at. de sulfure d'antimoine	=			S_3			Sb_2
2 at. de sulfure de carbone	=	C_2		S_4			
1 at. de mellonure de potassium	=	C_6	N_8		K		
1 at. de soufre	=			S			
font également		C_8	N_8	S_8	K_4	Cl_6	Sb_2

Enfin, dans la préparation du sulfocyanure de potassium où

l'on fait fondre du ferrocyanure de potassium avec du soufre, on obtient du sulfocyanure de potassium et du sulfocyanure de fer; 4 atomes de ce dernier se décomposent en 4 atomes de sulfure de fer, 4 $Fe\,S$, 2 atomes de sulfure de carbone, 2 CS_2, et 1 atome de mellon, $C_6\,N_8$, qui décompose de son côté 1 atome de sulfocyanure de potassium, en mellonure de potassium et sulfocyanogène. Ce sulfocyanogène se décompose lui-même au moment de sa formation, en soufre, sulfure de carbone et mellon.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DU MELLON ET DE SES DÉRIVÉS.

Action de l'acide nitrique sur le mellon; acide cyanilique.

Formule : $C_6\,N_6\,H_6\,O_6$ (J. L.)

Le mellon se décompose par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant. La dissolution est accompagnée d'un dégagement de gaz, et la liqueur abandonne par l'évaporation des octaèdres incolores et anhydres. En dissolvant ces cristaux dans l'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement, des lames nacrées d'acide cyanilique d'une grande blancheur, qui retiennent une certaine quantité d'eau. Cet acide possède la même composition que l'acide cyanurique, et contient comme lui 4 atomes d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°, en devenant opaque et se réduisant en une poudre blanche.

Soumis à la distillation sèche, l'acide cyanilique passe à l'état d'hydrate d'acide cyanique. L'acide sulfurique et la potasse caustique le dissolvent, en le transformant en acide cyanurique.

Il a été peu étudié jusqu'à présent.

On peut, jusqu'à un certain point, expliquer sa formation, en considérant que la réunion de 1 atome de mellon et de 6 atomes d'eau peut donner naissance à 1 atome d'acide cyanilique, et à 1 équivalent d'ammoniaque. En effet, on retrouve l'ammoniaque en combinaison avec l'acide nitrique; cependant cette explication est incomplète, car elle ne rend pas compte de ce que l'acide nitrique est le seul corps qui fasse subir au mellon cette transformation.

Action de la potasse sur le mellon.

Lorsqu'on fait bouillir du mellon dans une solution de potasse caustique, il s'y dissout en dégageant de l'ammoniaque ; la liqueur fournit, par l'évaporation, un sel de potasse qui cristallise en longues aiguilles. En traitant la dissolution encore chaude par l'acide acétique, il s'en précipite une combinaison de potasse sous forme de paillettes brillantes. Cette dernière, dissoute dans l'acide nitrique étendu, produit une substance qui cristallise en aiguilles transparentes d'un grand éclat et exempte de potasse ; leur dissolution produit, avec les sels d'argent, un précipité blanc qui contient 58 pour cent d'argent et ne se dissout pas dans l'acide nitrique étendu.

Acide persulfocyanhydrique.

Formule : $C_2\ N_2\ S_3\ H_2 = Cy_2\ S_3\ H_2$ (WOSKRESENSKY).

Cet acide est un produit de la décomposition de l'acide sulfocyanhydrique.

Quand on chauffe du sulfocyanure de potassium, jusqu'à la fusion, dans un courant d'acide chlorhydrique sec, l'acide sulfocyanhydrique mis en liberté se décompose immédiatement en carbure de soufre, acide cyanhydrique et une matière jaune, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on opère dans une cornue, le col de celle-ci se tapisse d'une quantité assez considérable de cette matière. Elle se dissout dans l'alcool bouillant et s'en précipite par le refroidissement, sous la forme d'une poudre cristalline d'un jaune pâle, peu soluble dans l'eau.

WOSKRESENSKY a analysé cette substance et l'a trouvée composée de $Cy_2\ S_3 + H_2$. D'après cela, elle contiendrait 1 atome de soufre de plus que l'acide sulfocyanhydrique.

Elle se dissout facilement dans les alcalis, et forme avec les autres oxides métalliques des combinaisons particulières, qui sont en général insolubles.

Mélam.

Formule : $C_{12}\ N_{22}\ H_{18}$.

Composition :

12 at. de carbone	=	917,220 —	30,8116
22 at. d'azote	=	1947,040 —	65,4160
18 at. d'hydrogène	=	112,315 —	3,7724
1 at. de mélam	=	2976,575 —	100,0000

Le mélam a été découvert par J. L., dans les produits de la décomposition du sulfocyanure d'ammonium.

Quand on chauffe du sulfocyanure d'ammonium, ou bien un mélange de sulfocyanure de potassium et de sel ammoniac, jusqu'à la fusion du sulfocyanure de potassium, le sulfocyanure d'ammonium tout formé, ou celui qui se produit par l'action réciproque du sulfocyanure de potassium et de sel ammoniac, se décompose en trois produits volatils et un corps solide. Les trois premiers consistent en ammoniaque, hydrogène sulfuré et sulfure de carbone ; le corps solide est le mélam, qui reste mêlé de chlorure de potassium, mais dont il peut être facilement débarrassé par des lavages à l'eau pure.

Le mélam forme une poudre non cristalline d'un blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est soluble dans une dissolution bouillante de potasse ; une partie en est décomposée, l'autre est abandonnée par le refroidissement ; par une ébullition prolongée, la décomposition est complète. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés et bouillants le dissolvent. Ces dissolutions, traitées par de l'alcool, produisent un précipité d'*ammélide*. Quand on les maintient en ébullition pendant plusieurs heures en ajoutant de l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, le mélam se transforme complétement en acide *cyanurique* et *ammoniaque*. 1 atome de mélam et 12 atomes d'eau contiennent les éléments de 2 atomes d'acide cyanurique, et de 10 atomes d'ammoniaque.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique étendu, en se transformant en *amméline* et *mélamine*. Par une ébullition prolongée de sa dissolution dans la potasse caustique, il donne naissance aux mêmes produits. Quand on le fait fondre avec de l'hydrate de potasse, il se transforme en cyanate de potasse et en ammoniaque gazeuse. Par l'action de la chaleur, il se décompose en mellon et en ammoniaque.

Voici comment ce corps se forme : 8 atomes de sulfocyanure d'ammonium $8\ (2\ Cy\ S + N_2\ H_8) = C_{16}\ N_{32}\ S_{16}\ H_{64}$, se décomposent par la chaleur en :

1 at. de mélam	C_{12}	N_{22}		H_{18}
10 at. d'ammoniaque		N_{10}		H_{30}
4 at. de sulfure de carbone	C_4		S_8	
8 at. d'hydrogène sulfuré			S_8	H_{16}
	C_{16}	N_{32}	S_{16}	H_{64}

On peut également se rendre compte des décompositions que le mélam éprouve, quand on le fait fondre avec de l'hydrate de potasse. En prenant 1 atome de mélam pour 6 atomes d'hydrate de potasse, on obtient avec le concours des éléments de 12 atomes d'eau, 6 atomes d'acide cyanique et 10 atomes d'ammoniaque, comme l'indiquent les formules suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{1 at. de mél.} & C_{12}\ N_{22}\ H_{18} \\ \text{12 at. d'eau} & H_{24}\ O_{12} \\ \hline & C_{12}\ N_{22}\ H_{42}\ O_{12} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} \text{6 at. d'acide cyanique} & C_{12}\ N_{12}\ H_{12}\ O_{12} \\ \text{10 at. d'ammoniaque} & N_{10}\ H_{30} \\ \hline & C_{12}\ N_{22}\ H_{42}\ O_{12} \end{array}\right.$$

Le mélam, exposé à l'action prolongée d'une dissolution bouillante de potasse caustique, se décompose avec le concours de 2 atomes d'eau, en 1 atome de mélamine et 1 atome d'amméline. En effet :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{1 at. de mél.} & C_{12}\ N_{22}\ H_{18} \\ \text{12 at. d'eau} & H_4\ O_2 \\ \hline & C_{12}\ N_{22}\ H_{22}\ O_2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} \text{1 at. de mélamine} & C_6\ N_{12}\ H_{12} \\ \text{2 at. d'amméline} & C_6\ N_{10}\ H_{10}\ O_2 \\ \hline & C_{12}\ N_{22}\ H_{22}\ O_2 \end{array}\right.$$

Dissous dans les acides nitrique et sulfurique concentrés, le mélam se décompose en ammélide et ammoniaque. Dans ce cas aussi, les éléments de 6 atomes d'eau s'assimilent à ceux

de 1 atome de mélam, comme le démontrent les formules suivantes :

1 at. de mél.	$C_{12} N_{22} H_{18}$	=	1 at. d'ammélide	$C_{12} N_{18} H_{18} O_6$
6 at. d'eau	$H_{12} O_6$		4 at. d'ammoniaque	$N_4 H_{12}$
	$C_{12} N_{22} H_{30} O_6$			$C_{12} N_{22} H_{30} O_6$

Mélamine.

Formule : $C_6 N_{12} H_{12}$.
Composition :

6 at. de carbone	= 458,610	—	28,7411
12 at. d'azote	= 1062,240	—	66,5674
12 at. d'hydrogène	= 74,877	—	4,6915
1 at. de mélamine	= 1595,727	—	100,0000

Cette base salifiable a été découverte par J. L. dans les produits de la décomposition du mélam par les alcalis et par les acides étendus. C'est la matière la plus azotée que l'on connaisse.

On la prépare en traitant le mélam brut, que l'on obtient comme résidu de la distillation d'un mélange de 1 partie de sulfocyanure de potassium et de 2 parties de sel ammoniac, et qu'on a purifié préalablement de chlorure de potassium, par 1 partie d'hydrate de potasse dissous dans 20 parties d'eau. Le mélange est maintenu en ébullition jusqu'à ce que la liqueur trouble soit devenue parfaitement claire ; à partir de ce moment, on évapore à une douce chaleur. Dès qu'il se forme de petites lames cristallines et brillantes, on laisse refroidir la liqueur qui abandonne peu à peu toute la mélamine qu'elle contient. On purifie les cristaux par de nouvelles cristallisations.

Nous avons déjà indiqué page précédente comment la mélamine se forme par l'action de la potasse sur le mélam.

Propriétés.

Elle cristallise en octaèdres rhomboïdaux anhydres, diaphanes, incolores ou légèrement colorés en jaune. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau bouillante, mais exige beaucoup de temps pour que la dissolution soit complète. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, et inaltérable à l'air. Sa dissolution dans l'eau a une saveur amère; elle est sans action sur les couleurs végétales. La mélamine sèche, exposée à une température plus élévée, fond et se sublime presque en entier sans se décomposer; une petite partie se décompose en mellon et en ammoniaque.

Les acides sulfurique et nitrique concentrés la décomposent, à l'aide de la chaleur, en ammoniaque et en ammélide ou amméline. Fondue avec l'hydrate de potasse, les éléments de 3 atomes d'eau entrent dans sa composition et la transforment en 6 atomes d'ammoniaque qui s'échappent à l'état de gaz, et en 3 atomes d'acide cyanique qui restent combinés avec la potasse.

1 at. de mélamine	$C_6\,N_{12}\,H_{12}$	=	6 at. d'ammoniaque	$N_6\,H_{18}$
3 at. d'eau	$H_6\,O_3$		4 at. d'acide cyanique	$C_6\,N_6\,O_3$
	$C_6\,N_{12}\,H_{18}\,O_3$			$C_6\,N_{12}\,H_{18}\,O_3$

COMBINAISONS DE LA MÉLAMINE AVEC LES ACIDES.

Sels de mélamine.

La mélamine forme des sels cristallisables en se combinant avec les acides étendus. Tous ses sels ont une réaction acide, excepté les sels doubles basiques. Le nitrate, le phosphate, l'oxalate de mélamine, sont moins solubles que la mélamine. L'acétate et le formiate de mélamine, sont très solubles. La mélamine précipite une partie de la magnésie de sa dissolution et forme un sel double avec la partie qui reste dissoute; elle décompose d'une manière analogue tous les sels des métaux proprement dits.

La mélamine se combine directement avec les hydracides an-

hydres. Tous les sels de mélamine formés par des oxacides, contiennent 1 atome d'eau, comme les sels d'ammoniaque correspondants; ils n'existent pas à l'état anhydre. Elle forme des sels doubles basiques, dans lesquels cet atome d'eau est remplacé par 1 équivalent d'un oxide métallique.

Ammméline.

Sa formule est : $C_6 N_{10} H_{10} O_2$.

6 at. de carbone	=	458,610	—	28,5532
10 at. d'azote	=	885,200	—	55,1103
10 at. d'hydrogène	=	62,397	—	3,8848
2 at. d'oxigène	=	200,000	—	12,4517
1 at. d'amméline	=	1606,207	—	100,0000

L'amméline est une base susceptible de former des sels; elle a été découverte par J. L., dans la décomposition du mélam et de la mélamine par les acides et les alcalis.

Préparation.

Quand on prépare la mélamine, en décomposant le mélam par une dissolution de potasse caustique, on obtient une liqueur qui après avoir déposé toute la mélamine qu'elle tenait en dissolution, contient encore de l'amméline dissoute dans la potasse. En traitant la liqueur séparée de la mélamine, par de l'acide acétique, on obtient l'amméline sous forme d'un précipité blanc gélatineux, qu'on lave et redissout ensuite dans de l'acide nitrique étendu.

La dissolution dans l'acide nitrique donne par l'évaporation des cristaux de nitrate d'amméline pur, que l'on redissout dans le même acide étendu, pour précipiter l'amméline de cette dissolution, par du carbonate d'ammoniaque. L'on obtient ainsi de l'amméline parfaitement pure, qu'on lave et qu'on sèche.

On peut aussi l'obtenir en dissolvant le mélam dans de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; par l'évaporation on obtient des cristaux de chlorhydrate d'amméline et de mélamine, que l'on redissout dans l'eau bouillante. En traitant la dissolution par de

l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité d'amméline que l'on lave.

En évaporant la liqueur et les eaux de lavages, on obtient des cristaux de chlorhydrate de mélamine.

Propriétés.

Le précipité d'amméline est d'un blanc éblouissant, il est composé d'aiguilles soyeuses, très fines et brillantes. L'amméline est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais elle se dissout dans les alcalis caustiques. Soumise à la distillation sèche, elle produit un sublimé cristallin, de l'ammoniaque et un résidu de mellon pur. Elle se dissout dans les acides, et donne naissance à des sels cristallisables.

L'action prolongée des acides étendus bouillants et celle de l'acide sulfurique concentré, la décomposent en faisant entrer les éléments de 1 atome d'eau dans sa composition. Les produits de cette décomposition sont de l'ammoniaque et de l'ammélide.

Fondue avec l'hydrate de potasse, elle se transforme en présence des éléments de 1 atome d'eau en ammoniaque et en cyanate de potasse.

COMBINAISONS D'AMMÉLINE AVEC LES ACIDES.

Sels d'amméline.

L'amméline est une base très faible, elle ne se combine qu'avec des acides puissants, jamais avec des acides organiques. Les sels sont cristallins, ont une réaction acide, et sont décomposés par l'eau, qui en sépare l'amméline. En mélangeant du nitrate d'amméline avec des sels de plusieurs métaux proprement dits, l'on obtient des précipités cristallins, qui sont des sels doubles basiques, formés de 1 atome d'acide, 1 atome d'amméline et 1 atome d'un oxide métallique. Les sels d'amméline formés par les oxacides, contiennent, comme les sels d'ammoniaque, 1 atome d'eau sans lequel ils ne peuvent pas exister ; les sels doubles sont basiques anhydres.

Nitrate d'amméline.

Il cristallise en grandes lames, ou en longs prismes quadran-

gulaires; quand on le chauffe, il fond et laisse un résidu d'ammélide, tandis qu'il se dégage de l'acide nitrique et les produits de la décomposition du nitrate d'ammoniaque.

Ammélide.

Sa formule est : $C_{12} N_{18} H_{18} O_6$.

12 at. de carbone	=	917,220	— 28,4444
18 at. d'azote	=	1593,360	— 49,4102
18 at. d'hydrogène	=	112,315	— 3,5388
6 at. d'oxigène	=	600,000	— 18,6066
1 at. d'ammélide	=	3222,895	— 100,0000

L'ammélide a été découverte par J. L. Elle est un produit de la décomposition du mélam, de la mélamine et de l'amméline par les acides concentrés.

Préparation.

Pour l'obtenir on dissout le mélam, la mélamine ou l'amméline dans l'acide sulfurique concentré, et l'on traite la dissolution par l'alcool; le précipité d'ammélide doit être lavé à l'eau froide jusqu'à ce qu'on ait enlevé tout l'acide qui lui adhère. Il faut ensuite la purifier en la dissolvant dans l'acide nitrique, et en la précipitant par le carbonate d'ammoniaque.

Propriétés.

L'ammélide est une poudre blanche insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est soluble dans les alcalis et les acides puissants; avec l'acide nitrique, elle forme une combinaison cristalline, qui est décomposée par l'eau. En l'exposant à l'action prolongée de l'acide nitrique ou sulfurique étendu d'eau et bouillant, elle se décompose complétement en ammoniaque et en acide cyanurique. En ajoutant à une dissolution chaude et saturée d'ammélide dans l'acide nitrique étendu d'eau, du nitrate d'argent en léger excès, et ensuite de l'ammoniaque caustique jusqu'à ce qu'il se forme un précipité constant, il se dépose de la liqueur par refroidissement de flocons blancs caséeux. C'est de l'ammélide dans lequel 2 atomes d'eau sont remplacés par 2 atomes d'oxide d'ar-

gent : $C_{12}\ N_{18}\ H_{14}\ O_4 + 2\ Ag\ O$. Ce composé est insoluble dans l'eau ; il se noircit à la lumière, et se dissout dans l'acide nitrique ; en évaporant cette dissolution, on en obtient des cristaux incolores : $2\ (N_2\ O_5,\ Ag) + C_{12}\ H_{18}\ N_{18}\ O_6$.

Théorie de la constitution de la mélamine, de l'amméline et de l'ammélide.

Dans le tableau qui suit, on a essayé de se rendre compte des propriétés basiques de la mélamine et de l'amméline, et de la manière dont l'ammélide et l'acide cyanurique en dérivent. Supposons que ces différentes matières contiennent le même radical que l'acide cyanurique, plus une combinaison d'un nombre égal d'atomes d'azote et d'hydrogène, que nous désignerons par M, leurs formules prendront les formes suivantes : $M = H\ N$;

$Cy_6\ O_6 + H_6$ = acide cyanurique.
$Cy_6\ M_6 + H_6$ = mélamine.
$Cy_6\ M_4\ O_2 + H_6$ = amméline.
$Cy_6\ M_3\ O_3 + H_6$ = ammélide.
$Cy_6\ O_3\ O_3 + H_6$ = acide cyanurique.

On voit que l'acide cyanurique forme le commencement et la fin de la série. Dans la mélamine, les 6 atomes d'oxigène de l'acide cyanurique sont remplacés par 6 M $(N_6\ H_6)$; dans l'amméline, 4 atomes d'oxigène sont remplacés par 4 M ; ces deux substances sont des bases susceptibles de former des sels. L'ammélide ne possède plus de propriétés basiques, elle est formée d'acide cyanurique, dans lequel la moitié de l'oxigène est remplacée par 3 M ; quand enfin tout le corps My est remplacé par de l'oxigène, on a de nouveau de l'acide cyanurique. Les propriétés basiques de ces substances diminuent dans le même rapport que la quantité d'oxigène dans leur radical s'accroît. On peut comparer l'acide cyanurique à l'acide phosphorique, la mélamine au phosphure d'hydrogène ou à l'ammoniaque. De même que l'ammoniaque, la mélamine se combine directement avec les hydracides, c'est-à-dire sans l'intervention de l'eau.

Dans sa combinaison avec les oxacides, 1 atome d'eau entre dans sa composition; cet atome d'eau doit y être contenu sous la même forme que dans les sels d'ammoniaque.

AUTRES COMBINAISONS DU CYANOGÈNE.

Cyanogène et hydrogène sulfuré.

Il existe deux combinaisons de cyanogène et d'hydrogène sulfuré. Ces combinaisons ne se forment pas par le contact des gaz secs, mais seulement en présence de l'eau.

Combinaison de Gay Lussac.

Une de ces combinaisons, découverte par Gay Lussac, s'obtient en mélangeant 1 volume de cyanogène gazeux avec 1,5 volume d'hydrogène sulfuré et en y ajoutant une petite quantité d'eau. L'eau absorbe ces deux gaz, et produit, par l'évaporation, des aiguilles fines et jaunes; leur dissolution dans l'eau ne produit pas de précipité dans les sels de plomb.

L'autre combinaison a été découverte par Woehler.

Combinaison de Wœhler.

Sa formule est : $Cy_6\ S_6, H_{12} + aq. = Cy_6\ S_6\ H_{14}\ O.$

Préparation.

On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de cyanogène. Au bout de quelques instants, la liqueur se colore en jaune, et dépose des cristaux jaune orange quand on la refroidit artificiellement d'une manière convenable.

Propriétés.

Les cristaux sont insolubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'eau bouillante, mais très solubles dans l'alcool bouillant, d'où ils cristallisent sans altération. Ils se dissolvent à froid dans les alcalis et sont précipités de cette dissolution par les acides. En les dissolvant à chaud dans un alcali, on obtient un mélange de sulfure et de sulfocyanure du métal employé. Leur dissolution

produit des précipités dans les sels d'argent, de plomb et de cuivre ; celui d'argent se décompose à une douce chaleur en sulfure d'argent et en cyanogène gazeux.

Combinaison de l'acide sulfocyanhydrique et de l'acide sulfhydrique.

Sa formule est : $Cy_2\ S_3\ H_4$.

Ce corps a été découvert par ZEISE.

Préparation.

Pour l'obtenir, on sature 1 volume d'alcool anhydre à un froid de 10° avec de l'ammoniaque gazeuse, on y ajoute une dissolution de 0,16 volume de carbure de soufre dans 0,4 d'alcool, et l'on expose le tout bien mélangé dans un flacon bouché à une température de 15°. Le flacon doit être complétement rempli par le liquide et bouché hermétiquement.

On obtient ainsi deux produits différents. L'un d'eux est une combinaison d'ammoniaque avec un acide, composé de carbure de soufre et d'acide sulfhydrique, que la liqueur abandonne, au bout de quelques heures, en cristaux confus. L'eau mère de ces cristaux contient l'autre combinaison, qui est aussi un sel d'ammoniaque, mais dont l'acide est une combinaison d'acide sulfocyanhydrique et d'acide sulfhydrique. En exposant cette liqueur à un mélange frigorifique artificiel, ce sel s'en dépose en cristaux sous forme de feuilles de fougère ; traité par l'acide chlorhydrique, il donne naissance à un corps oléagineux, qui est l'acide qui était combiné à l'ammoniaque. Il se décompose immédiatement en présence de l'eau.

COMBINAISONS DOUBLES DE CYANOGÈNE ET D'OXIDE DE CARBONE.

Nous décrirons dans ce qui suit l'acide urique et les produits de sa décomposition, en les envisageant comme des combinaisons de deux radicaux composés. Les caractères que présentent ces différentes matières les excluent du nombre des autres substances connues, et l'on ne peut théoriquement se rendre raison de leur

formation qu'en se basant sur certaines hypothèses. La supposition qu'elles contiennent du cyanogène et de l'oxide de carbone est une conséquence de l'analyse. L'*urile*, l'*acide urique*, l'*alloxan*, l'*alloxantine* et l'*uramile*, appartiennent à cette classe de combinaisons.

Urile.

L'urile ou l'acide urilique est une combinaison hypothétique de carbone, d'azote et d'oxigène, dont la formule est : $C_8\,N_4\,O_4$, et que l'on peut envisager comme une combinaison d'oxide de carbone et de cyanogène, ou bien comme de l'acide oxalique dans lequel le troisième atome d'oxigène serait remplacé par du cyanogène.

$$C_2\,O_2 + O \;=\; \text{acide oxalique.}$$
$$C_2\,O_2 + Cy_2 \;=\; \text{acide urilique.}$$

En désignant par U*l* l'acide urilique, les formules des combinaisons de ce radical hypothétique sont :

Formules rationnelles.		Formules empiriques.
$2\,Ul + 1$ équiv. d'urée	= acide urique	$= C_{10}\,N_8\,H_8\,O_6$
$2\,Ul + O_2 + 4\,aq.$	= alloxan	$= C_8\,N_4\,H_8\,O_{10}$
$2\,Ul + O + 5\,aq.$	= alloxantine	$= C_8\,N_4\,H_{10}\,O_{10}$
$2\,Ul + N_2\,H_6 + 2\,aq.$	= uramile	$= C_8\,N_6\,H_{10}\,O_6$.

Acide urique.

Sa formule est : $C_{10}\,N_8\,H_8\,O_6$. Son symbole = *Ur*.

Composition.

10 at. de carbone	= 764,350	—	36,00
8 at. d'azote	= 708,160	—	33,37
8 at. d'hydrogène	= 49,918	—	2,36
6 at. d'oxigène	= 600,000	—	28,27
1 at. d'acide urique	= 2122,428	—	100,00

État naturel.

L'acide urique a été découvert par Scheele.

Vauquelin l'a trouvé dans les excréments de serpents; Bru-

GNATELLI dans ceux des vers à soie, et ROBIQUET dans les cantharides.

L'acide urique est sécrété par les animaux carnivores, par les oiseaux et par plusieurs insectes. Il se dépose par le refroidissement de l'urine humaine, sous la forme d'une poudre jaune ou jaune brunâtre; cette poudre est ordinairement une combinaison d'acide urique et d'ammoniaque. Il se trouve en combinaison avec la soude ou l'ammoniaque dans les calculs qui se déposent dans les articulations des goutteux; c'est encore le même acide qui constitue presque exclusivement les calculs qui se forment dans la vessie de l'homme. L'urine mi-solide des serpents et des oiseaux consiste en majeure partie en urate d'ammoniaque. Le *guano* * est presque uniquement formé d'urate d'ammoniaque.

Pour obtenir cet acide, on pulvérise les calculs urinaires ou les excréments de serpents, et on les fait bouillir dans une dissolution de potasse caustique jusqu'à ce qu'ils s'y soient dissous; on ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique, et après avoir fait bouillir le précipité pendant un quart d'heure dans cet acide, on l'en sépare pour le laver.

Pour retirer l'acide urique des excréments d'oiseaux, de pigeons, par exemple, il vaut mieux employer comme dissolvant du borax, qui se charge moins de matière animale que la potasse caustique.

Pour avoir l'acide urique parfaitement pur, il faut le précipiter par de l'acide chlorhydrique d'une dissolution saturée et bouillante d'urate de potasse bien pur et cristallisé.

Il cristallise en paillettes satinées, minces et d'un blanc éblouissant; il est insipide et inodore. Les cristaux exposés à 100° ne perdent pas d'eau. Il est plus pesant que l'eau, presque insoluble dans l'eau froide, et peu soluble dans l'eau chaude; la dissolution rougit faiblement le tournesol.

Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à une dissolution bien refroidie d'acide urique dans du borate de soude, l'acide urique se précipite en combinaison avec de l'eau, sous la forme

* On donne ce nom aux excréments putréfiés, qui proviennent de certains oiseaux aquatiques et qui couvrent la surface de plusieurs îlots de la mer du Sud. On s'en sert comme engrais.

d'une gelée transparente, qui se change par une faible chaleur en une poudre cristalline d'acide anhydre (FRITSCHE).

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide urique, et l'abandonne de nouveau quand on l'étend d'eau. Il est plus soluble dans l'acide chlorhydrique concentré que dans l'eau pure. Soumis à la distillation sèche, il donne les mêmes produits que l'urée, savoir : de l'acide cyanique, de la cyamélide, de l'acide cyanhydrique, un peu de carbonate d'ammoniaque et un résidu brun et charbonneux d'une matière très riche en azote. Dans cette décomposition, l'acide cyanique hydraté et l'ammoniaque se combinent dans le col de la cornue et forment de l'urée. La cyamélide dissoute dans la potasse caustique donne du cyanurate de potasse.

L'acide urique se dissout dans l'acide nitrique étendu avec une vive effervescence ; les gaz qui se dégagent renferment des volumes égaux d'acide carbonique et d'azote. La dissolution contient de l'alloxane, de l'alloxantine, de l'urée, de l'acide parabanique et de l'ammoniaque. La liqueur concentrée devient rouge pourpre, quand on ajoute un excès d'ammoniaque. Cette coloration produite par l'ammoniaque dans une dissolution concentrée d'acide urique dans l'acide nitrique étendu, est un des caractères qui servent à reconnaître cet acide.

L'acide urique fondu avec l'hydrate de potasse produit du carbonate de potasse, du cyanate de potasse et du cyanure de potassium. Traité dans l'eau bouillante par le peroxide puce de plomb, il se transforme en allantoïne et acide oxalique, en abandonnant de l'urée. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther. D'après FRITSCHE, il forme avec l'acide sulfurique une combinaison cristalline.

Chauffé avec un peu d'eau à 200°, dans un tube fermé à la lampe, l'acide urique se transforme, sans dégagement de gaz, en une liqueur jaune transparente, qui se prend en une masse jaune, gélatineuse, par l'abaissement de la température. Celle-ci est soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante ; avec les alcalis elle dégage de l'ammoniaque, et avec les acides, elle produit des précipités gélatineux. Elle fait effervescence avec l'acide nitrique chaud : cette dissolution produit, par l'évaporation, une masse jaune rougeâtre qui se colore en pourpre par l'ammoniaque.

Urates.

L'acide urique se combine avec les oxides métalliques, sans abandonner de l'eau et diffère en cela des autres acides. Les urates des métaux alcalins et des métaux alcalins terreux sont peu solubles dans l'eau froide, mais très solubles dans l'eau bouillante ; un excès d'alcali en augmente la solubilité. Il forme avec l'ammoniaque et les autres oxides métalliques, des sels insolubles qui sont en général blancs.

Tous les urates sont décomposés par les acides, même par l'acide acétique ; l'acide urique, mis en liberté, paraît d'abord sous la forme d'une gelée, qui se transforme bientôt en lames fines et brillantes.

Urate de potasse.

Formule : $C_{10} N_8 H_8 O_6, KO = Ur, KO$.

On le prépare en dissolvant l'acide urique impur ou bien les excréments de serpents, dans une dissolution étendue et bouillante de potasse caustique ; on filtre pour séparer la liqueur des parties insolubles. Par l'évaporation et le refroidissement du liquide, on obtient de l'urate de potasse sous la forme d'une bouillie blanche et cristalline, qui gagne le fond du vase. Cette bouillie, lavée à l'eau froide, se transforme, par la dessiccation, en une poudre soyeuse, brillante, composée d'aiguilles très fines.

Ce sel est très peu soluble dans l'eau froide ; sa dissolution a une réaction alcaline à peine sensible.

L'acide urique est plus soluble dans le carbonate de potasse que dans l'eau, et s'empare de la moitié de la potasse que ce sel renferme.

L'urate de potasse contient des poids atomiques égaux de potasse et d'acide urique.

Urate de soude.

Formule : $C_{10} N_8 H_8 O_6, Na\,O = Ur, Na\,O$.

L'acide urique se comporte avec la soude caustique et le carbonate de soude comme avec la potasse.

L'urate de soude se forme aussi lorsqu'on fait bouillir du borate de soude avec de l'acide urique.

D'après Wollaston, les concrétions qui se forment dans les articulations des goutteux sont formés, en grande partie, d'urate de soude.

Allantoïne.

Synonyme : *acide allantoïque.*

Formule : $C_4 H_6 N_4 O_3$, ou bien $Cy_4 + 3 aq.$ (Woehler et J. L.)

Composition :

4 at. carbone	=	305,74 —	30,66
6 at. hydrogène	=	37,44 —	3,75
4 at. azote	=	354,08 —	35,50
3 at. oxigène	=	300,00 —	30,09
1 at. d'allantoïne	=	997,26 —	100,00

Vauquelin et Buniva ont trouvé ce corps dans la liqueur allantoïque des vaches. Woehler et J. L. l'ont obtenu artificiellement, en traitant l'acide urique par l'oxide puce de plomb.

On la prépare en faisant bouillir 1 partie d'acide urique dans 2 parties d'eau, et ajoutant par petites portions de l'oxide puce de plomb tant que celui-ci change de couleur. On filtre la liqueur bouillante, et on évapore jusqu'à ce qu'il commence à se former des cristaux à la surface. Quand la liqueur est complétement refroidie, on reprend les cristaux par l'eau pour les purifier par de nouvelles cristallisations.

On peut aussi l'obtenir en évaporant à une douce chaleur la liqueur allantoïque des vaches jusqu'au quart de son volume primitif. Les cristaux qui se déposent par le refroidissement, sont ensuite traités par le charbon animal, et s'obtiennent ainsi parfaitement purs.

L'allantoïne que l'on se procure au moyen de l'acide urique est ordinairement peu colorée, tout au plus jaunâtre. Lorsqu'on évapore au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, les eaux mères d'où elle s'est séparée, on obtient par le refroidissement des cristaux prismatiques, qui ne sont autre chose que de l'urée. Ordinairement celle-ci est jaunâtre et contient encore quelques traces d'allantoïne, qu'on peut facilement enlever par l'alcool ou simplement par l'eau froide. Le précipité blanc dans lequel s'est transformé l'oxide puce de plomb est de l'oxalate de plomb.

Propriétés.

Elle cristallise en prismes brillants, incolores, d'un aspect vitreux, dérivés du rhomboèdre. Elle est insipide, sans action sur les couleurs végétales, se dissout dans 160 parties d'eau froide, et en plus grande quantité dans l'eau bouillante. Elle est soluble dans l'acide nitrique, et se décompose par l'ébullition sans dégagement d'acide hyponitrique.

D'après sa composition, elle contient les éléments de l'oxalate d'ammoniaque anhydre, moins 3 atomes d'eau, ce qui explique la décomposition en oxalate alcalin et en ammoniaque qu'elle éprouve par l'action des alcalis bouillants. L'acide sulfurique concentré la décompose à une douce chaleur en oxide de carbone, acide carbonique et sulfate d'ammoniaque; quand on élève brusquement la température, il la noircit.

Elle se dissout, à l'aide de la chaleur, dans les alcalis caustiques et carbonatés, et cristallise sans altération de ces dissolutions.

En ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque à une dissolution d'allantoïne dans l'eau bouillante, on obtient une liqueur qui produit avec le nitrate d'argent un précipité blanc. Ce précipité contient 43,54 pour cent d'oxide d'argent; sa composition s'exprime par la formule $C_8\,N_8\,H_{10}\,O_8 + Ag\,O$, c'est-à-dire, 2 atomes d'allantoïne $C_8\,N_8\,H_{12}\,O_6$, dans laquelle 1 atome d'eau est remplacé par 1 atome d'oxide d'argent.

Formation.

Lorsque l'acide urique est décomposé par l'oxide puce de plomb, 2 atomes de ce dernier perdent la moitié de leur oxigène, qui, avec 3 atomes d'eau, s'unit aux éléments de l'acide urilique, en produisant ainsi 2 atomes d'acide oxalique, 1 atome d'allantoïne et 1 atome d'urée.

$$\begin{array}{l} 2\,Pb\,O + \begin{array}{c} C_4\,O_4 + N_4\,C_4 \\ O_2 + \quad H_6\,O_5 \end{array} = \left\{\begin{array}{c} \text{1 at. d'acid.} \\ \text{urilique} \\ \text{1 at. d'urée} \end{array}\right\} = \begin{array}{c}\text{1 at. d'ac.}\\ \text{urique.}\end{array} \\ \hline \text{2 atomes d'oxalate de plomb} + \quad \text{1 at. d'allant.} + \text{1 at. d'urée.} \end{array}$$

Alloxane.

Sa formule est : $C_8\ N_4\ H_8\ O_{10}$.

8 at. de carbone	=	611,480 —	30,34
4 at. d'azote	=	354,080 —	17,55
8 at. d'hydrogène	=	49,918 —	2,47
10 at. d'oxigène	=	1000,000 —	49,64
1 at. d'alloxane	=	2015,478 —	100,00

L'alloxane est l'acide érythrique de BRUGNATELLI. Il a été retrouvé par WOEHLER et J. L. dans la décomposition de l'acide urique.

Préparation.

Pour le préparer, on ajoute par petites portions 1 partie d'acide urique sec à 4 parties d'acide nitrique de 1,41 ou 1,5. L'acide urique se dissout avec effervescence et développement de chaleur. Il faut éviter une trop grande élévation de température, en ayant soin de refroidir le vase et de ne décomposer que très peu d'acide urique à la fois. Il se forme peu à peu des cristaux grenus, blancs et brillants, et la liqueur se prend bientôt en masse. On laisse égoutter la bouillie obtenue dans un entonnoir en verre, et on la sèche ensuite sur une brique poreuse. Les cristaux s'obtiennent parfaitement purs en les redissolvant dans l'eau bouillante, et les faisant cristalliser de nouveau.

Propriétés.

L'alloxane cristallise par le refroidissement d'une dissolution qui n'est pas saturée, en octaèdres à base rhombe, incolores, transparents, d'un grand éclat, et souvent d'un pouce de diamètre. Ces cristaux sont très efflorescents et perdent 25 pour cent = 6 atomes d'eau. A une douce chaleur, il se convertit en alloxane anhydre, qui remplit les cavités que forment les gros cristaux. En faisant cristalliser à chaud une dissolution saturée d'alloxane, on obtient directement l'alloxane anhydre, en prismes rhomboïdaux obliques, qui ressemblent à des octaèdres à base rhombe, tronqués aux sommets.

Il est très soluble dans l'eau; il possède une odeur nauséabonde et une saveur salée faiblement astringente. Il rougit les couleurs végétales et colore l'épiderme en pourpre. Il se décompose par l'action des alcalis en acide alloxanique; porté à l'ébullition avec un alcali, il se transforme en urée et acide mésoxalique. L'oxide puce de plomb le décompose, à l'aide de la chaleur, en urée et carbonate de plomb, mélangé de quelques traces d'oxalate de plomb. Il se transforme en alloxantine par l'hydrogène sulfuré, par le chlorure d'étain ou par le zinc métallique et l'acide chlorhydrique. Un excès d'ammoniaque le transforme en acide mycomélinique, l'acide nitrique en acide parabanique, l'acide sulfurique ou chlorhydrique en alloxantine, l'acide sulfureux et l'ammoniaque en thionurate d'ammoniaque, l'alloxantine et l'ammoniaque en murexide.

Traité simultanément par un alcali et un sel de protoxide de fer, il produit une liqueur bleu indigo. Il ne se combine pas aux oxides métalliques sans se décomposer.

Formation.

La formation de l'alloxane et des autres produits accessoires dépend de deux décompositions simultanées et différentes, savoir: de la transformation de l'acide urilique en alloxane, et de la décomposition de l'urée par l'acide nitreux. 4 atomes d'eau et 2 atomes d'oxigène de l'acide nitrique se joignent aux éléments de l'acide urilique pour donner naissance à de l'alloxane et à de l'acide nitreux. Ce dernier produit avec l'ammoniaque de l'urée du nitrite d'ammoniaque et de l'acide cyanique libre; le nitrite d'ammoniaque se décompose, par l'action de la chaleur, en azote et en eau, tandis que l'acide cyanique, en s'assimilant les éléments de l'eau, donne de l'acide carbonique et de l'ammoniaque qui se combine avec l'acide nitrique libre.

1 at. d'acide urilique	=	$C_8 N_4 O_4$
4 at. d'eau	=	$H_8 O_4$
2 at. d'oxigène	=	O_2
1 at. d'alloxane	=	$C_8 N_4 H_8 O_{10}$

$C_2 N_4 H_8 O_2$ urée
$N_2 \quad O_3$ acide nitreux.

$C_2 N_6 H_8 O_5 = C_2 O_4 + N_4 + N_2 H_6 + H_2 O.$
ac. carbonique — azote — ammoniaque — eau.

Il arrive fréquemment qu'en purifiant l'alloxane brut par la cristallisation, on obtient en même temps de l'alloxantine, que l'on peut séparer facilement de l'alloxane par l'eau froide (Voyez alloxantine).

Acide alloxanique.

La formule de l'acide anhydre est : $C_4 N_2 H_2 O_4$.

4 at. de carbone	= 305,74 —	34,15
2 at. d'azote	= 177,04 —	19,77
2 at. d'hydrogène	= 12,48 —	1,39
4 at. d'oxigène	= 400,00 —	44,69
1 at. d'acide alloxanique	= 895,26 —	100,00

Il a été découvert par Woehler et J. L. Il est le produit de la métamorphose de l'alloxane par les alcalis caustiques.

Préparation.

On l'obtient en décomposant l'alloxanate de baryte par l'acide sulfurique.

Propriétés.

La dissolution de l'acide alloxanique est très acide, et cristallise par l'évaporation en aiguilles qui partent d'un centre commun. Elle dissout le zinc en dégageant de l'hydrogène.

L'hydrogène sulfuré ne l'altère pas ; à l'état libre, elle ne précipite pas les sels d'argent, ni ceux de baryte ou de chaux. L'acide alloxanique anhydre contient les éléments de $^1/_2$ atome d'alloxane moins 1 atome d'eau.

ALLOXANATES.

L'acide alloxanique neutralise complétement les bases, il décompose les carbonates ; neutralisé par l'ammoniaque, il occa-

sionne un précipité blanc dans les sels d'argent; ce précipité devient jaune par l'ébullition, ensuite noir en produisant une effervescence. L'acide alloxanique sursaturé d'ammoniaque produit des précipités blancs gélatineux dans les sels de chaux, de strontiane et de baryte, qui se dissolvent complétement dans un excès d'eau, et très facilement dans les acides. Les dissolutions d'alloxanates neutres de chaux, de strontiane et de baryte se troublent par l'ébullition; le précipité qui se forme est un mélange de mésoxalates, de carbonates et d'alloxanates de ces bases, tandis qu'il reste de l'urée et de l'acide mésoxalique en dissolution.

Alloxanate de baryte.

Sa formule est : $C_4 N_2 H_2 O_4, BaO + 4\,aq.$

Préparation.

Pour le préparer, on verse dans une dissolution aqueuse d'alloxane, saturée à froid et chauffée à 60°, de l'eau de baryte, tant que le précipité produit disparaît par l'agitation du mélange. Dès que le précipité tend à être permanent, on ajoute encore quelques gouttes d'alloxane pour le faire disparaître, et on laisse refroidir le liquide qui abandonne des cristaux d'alloxanate de baryte. On reprend l'eau-mère de ces cristaux et on la traite par l'eau de baryte comme précédemment; de cette manière, on obtient une nouvelle quantité d'alloxanate de baryte cristallisé.

Propriétés.

Il cristallise en petites aiguilles transparentes, ou bien en paillettes nacrées, qui deviennent opaques à 100°, en perdant 3 atomes d'eau; à 150°, elles sont anhydres.

Il est peu soluble dans l'eau froide, se dissout en plus grande quantité dans l'eau chaude, et laisse, par la calcination, un résidu de carbonate de baryte, mêlé de cyanure de barium.

Alloxanate d'argent.

Sa formule est : $C_4 N_2 H_2 O_4 + AgO.$

Il se présente sous forme d'un précipité blanc insoluble dans l'eau. Il détonne faiblement quand on le chauffe; le résidu donne par la calcination de l'acide cyanique et de l'argent métallique.

Acide mésoxalique.

La formule de l'acide hydraté est : $C_6 O_9 H_2 + 4 H_2 O$ ou bien $C_3 O_4 + 2 H_2 O$.

L'acide mésoxalique a été analysé en combinaison avec l'oxide de plomb. Woehler et J. L. y ont trouvé 80,776 d'oxide de plomb, 0,182 d'hydrogène et 6,82 de carbone, résultats qui conduisent à la formule :

6 at. de carbone	=	458,610	—	6,600
2 at. d'hydrogène	=	12,479	—	0,179
9 at. d'oxigène	=	900,000	—	12,791
4 at. d'oxide de plomb	=	5578,000	—	80,430
1 at. de mésoxalate de plomb	=	6949,089	—	100,000

Préparation.

Quand on porte à l'ébullition une dissolution saturée d'alloxanate de baryte ou de strontiane, on obtient un précipité formé d'un mélange de carbonate, de mésoxalate et d'alloxanate de baryte ou de strontiane. En évaporant la liqueur, il se forme des croûtes cristallines composées d'urée et de mésoxalate de baryte; ces croûtes, traitées par l'alcool, lui abandonnent l'urée, tandis que le mésoxalate de baryte n'en est pas dissous. Quand on verse goutte à goutte une dissolution d'alloxane dans de l'acétate de plomb bouillant, il se forme un précipité grenu très lourd de mésoxalate de plomb, tandis qu'il ne reste dans la liqueur acide que l'excès de l'acétate de plomb et de l'urée pure.

L'acide mésoxalique s'obtient en traitant le mésoxalate de baryte ou de plomb par l'acide sulfurique étendu d'eau.

Propriétés.

La dissolution de l'acide mésoxalique est très acide, rougit les couleurs végétales, cristallise, et produit, comme l'acide alloxa-

nique quand il est saturé d'ammoniaque, des précipités blancs dans les sels de baryte, de chaux et de strontiane. Ces précipités sont solubles dans les acides et dans un excès d'eau. On peut faire bouillir et évaporer une dissolution d'acide mésoxalique sans la décomposer.

Le caractère distinctif de cet acide est la manière dont il se comporte avec les sels d'argent. En effet, en ajoutant du nitrate d'argent à une dissolution d'acide mésoxalique, neutralisée par l'ammoniaque, on obtient un précipité jaune qui devient noir et se réduit en produisant une vive effervescence, pour peu qu'on chauffe le mélange.

Le sel de plomb, que l'on a soumis à l'analyse, renfermait constamment une très petite quantité d'une matière azotée, qui paraissait être du cyanate ou du cyanurate de plomb; comme on n'a pas réussi à la séparer du mésoxalate de plomb, il est très probable que l'hydrogène trouvé par l'analyse provenait de cette matière. D'après cela, l'acide mésoxalique, tel qu'il est contenu dans le sel de plomb, ne contiendrait point d'hydrogène, et la composition de ce sel devrait être exprimée par la formule suivante :

3 at. de carbone	= 229,305	—	6,71
4 at. d'oxigène	= 400,000	—	11,68
2 at. d'oxide plomb	= 2799,000	—	81,61
1 at. de mésoxalate de plomb	= 3428,305	—	100,00

Formation.

Dans cette supposition, on peut facilement expliquer comment ce corps se produit par la décomposition de l'alloxane et de l'acide alloxanique.

De 1 at. d'alloxane $= C_8\,N_4\,H_8\,O_{10}$ il se sépare
1 at. d'urée $= C_2\,N_4\,H_8\,O_2$ de sorte qu'il

reste les éléments de 2 at. d'acide C_6 O_8 mésoxalique anhydre.

Le mésoxalate de baryte, dont nous avons indiqué la prépa-

ration plus haut, contient 56 pour cent de baryte, ce qui correspond à la composition d'un sel dont la formule est :

$$C_5 O_4 + \left.\begin{matrix} Ba\,O \\ aq. \end{matrix}\right\}$$

Deux atomes d'acide alloxanique hydraté 2 (C_4 N_2 H_2 O_4) + 2 H_2 O, subissent par l'acétate de plomb la même décomposition que 1 atome d'alloxane.

Acide mycomélinique.

Sa formule est : C_{16} N_{16} H_{20} O_{10}.

		Calculé.	Trouvé.
16 at. de carbone	= 1222,960	32,49	32,877
16 at. d'azote	= 1416,320	37,62	38,363
20 at. d'hydrogène	= 124,795	3,31	3,555
10 at. d'oxigène	= 1000,000	26,58	25,205
1 at. d'acide mycomélinique	= 3764,075	100,00	100,000

Il a été découvert par Woehler et J. L., en décomposant l'alloxane par l'ammoniaque.

Préparation.

On l'obtient en ajoutant un excès d'ammoniaque à une dissolution d'alloxane et portant le mélange à l'ébullition ; on sursature la liqueur d'acide sulfurique étendu, et l'on continue à faire bouillir encore quelques minutes.

Propriétés.

Un précipité récent d'acide mycomélinique est jaune, gélatineux et se transforme par la dessiccation en une poudre jaune, poreuse, soluble dans l'eau chaude et presque insoluble dans l'eau froide. La dissolution possède une réaction sensiblement acide, elle rougit le tournesol et décompose les carbonates alcalins. L'acide mycomélinique est soluble dans les alcalis caustiques, et s'y décompose par l'ébullition en abandonnant de l'ammoniaque. Avec l'oxide d'argent, il forme un sel jaune, insoluble dans l'eau.

Formation.

Un atome d'alloxane se décompose en présence de 2 équivalents d'ammoniaque, en acide mycomélinique et eau.

Alloxane.		Ammoniaque.		Ac. mycomélinique.		Eau.
$C_8 N_4 H_8 O_{10}$	+	$N_4 H_{12}$	=	$C_8 N_8 H_{10} O_8$	+	$5 H_2 O$.

Mycomélinate d'ammoniaque.

Sa formule est : $C_{16} N_{18} H_{26} O_{10} = C_{16} N_{16} H_{20} O_{10} + N_2 H_6$.

1 at. d'acide mycomélinique	= 3764,075
1 équiv. d'ammoniaque	= 214,478
1 at. de mycomélinate d'ammoniaque	= 3978,553

L'alloxane cristallisé se dissout à l'aide de la chaleur dans l'ammoniaque caustique concentrée et la colore en rouge foncé; cette couleur disparaît par l'ébullition, et l'on obtient, par le refroidissement, une poudre jaunâtre grenue ou floconneuse, qui est du mycomélinate d'ammoniaque, dont la composition est exprimée par la formule ci-dessus.

La liqueur où s'est déposé ce sel renferme de l'alloxanate et du mésoxalate d'ammoniaque et de l'urée.

Le mycomélinate d'ammoniaque se dissout plus facilement à chaud qu'à froid; sa dissolution est précipitée en flocons gélatineux par les acides, et donne des précipités jaunes avec les sels métalliques.

Acide parabanique.

La formule de l'acide cristallisé est : $C_6 N_4 O_4 + 2\,aq$.

6 at. de carbone	= 458,61	— 31,91
4 at. d'azote	= 354,08	— 24,62
4 at. d'oxigène	= 400,00	— 1,73
2 at. d'eau	= 224,96	— 41,74
1 at. d'acide parabanique cristallisé	= 1437,65	— 100,00

Il a été découvert par Woehler et J. L. dans les produits de la décomposition de l'acide urique ou de l'alloxane par l'acide nitrique.

Préparation.

On mélange 1 partie d'acide urique ou 1 partie d'alloxane avec 8 parties d'acide nitrique d'une force moyenne; on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse et on l'abandonne à elle-même. Il se forme peu à peu des lamelles incolores, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Propriétés.

Cet acide cristallise en prismes à 6 pans, minces, transparents et incolores, d'une saveur très acide, analogue à celle de l'acide oxalique. Il est très soluble dans l'eau, et ne s'effleurit ni à l'air ni par la chaleur. Quand on le fond, une partie se sublime, l'autre se décompose en donnant naissance à de l'acide cyanhydrique. Une dissolution d'acide parabanique, neutralisée par l'ammoniaque, produit dans les sels d'argent un précipité blanc, qui contient 70,62 pour cent d'oxide d'argent.

En chauffant la dissolution d'acide parabanique neutralisé par l'ammoniaque, cet acide se transforme en acide oxalurique.

Formation.

L'acide urique, avant de se transformer en acide parabanique par l'action de l'acide nitrique, donne d'abord de l'alloxane. Ce dernier absorbe 2 atomes d'oxigène, d'où il résulte 2 atomes d'acide carbonique, 4 atomes d'eau et 1 atome d'acide parabanique.

Acide oxalurique.

Sa formule est : $C_6\ N_4\ H_6\ O_7 + aq.$

6 at. de carbone	=	458,61	—	29,59
4 at. d'azote	=	354,08	—	22,84
6 at. d'hydrogène	=	37,44	—	2,41
7 at. d'oxigène	=	700,00	—	45,16
1 at. d'acide oxalurique anhydre	=	1550,13	—	100,00
1 at. d'eau	=	112,48	—	6,76
1 at. d'acide oxalurique cristallisé	=	1662,61		

Il a été découvert par Woehler et J. L.; l'acide cristallisé renferme, d'après ces chimistes, en 100 parties :

	Trouvé.		Calculé.
C	27,000	—	27,59
N	21,218	—	21,29
H	3,122	—	3,00
O	48,060	—	48,12

C'est un produit de la décomposition de l'acide parabanique.

Préparation.

On l'obtient en traitant une dissolution saturée et bouillante d'oxalurate d'ammoniaque par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, et en refroidissant promptement la liqueur ; l'acide oxalurique se précipite en poudre cristalline. On lave le précipité à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavages, neutralisées par de l'ammoniaque, produisent avec les sels de chaux un précipité soluble sans résidu dans l'eau chaude.

Propriétés.

La poudre légère et cristalline que l'on obtient est d'un blanc éclatant ; elle possède une saveur très acide, et rougit le tournesol. Sa dissolution saturée d'ammoniaque forme avec les sels d'argent un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante.

Une dissolution aqueuse d'acide oxalurique se décompose complétement par l'ébullition en acide oxalique et oxalate d'urée.

Formation.

L'acide oxalurique se forme par la réunion des éléments de l'acide parabanique avec 2 atomes d'eau. L'acide cristallisé renferme les éléments de 2 atomes d'acide oxalique et de 1 atome d'urée ; il peut être considéré comme de l'acide urique, dans lequel l'acide urilique est remplacé par de l'acide oxalique.

Oxalurate d'ammoniaque.

Sa formule est : $C_6 N_4 H_6 O_7 + N_2 H_6 + aq$.

Préparation.

On obtient ce sel directement en ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution bouillante d'acide parabanique, ou mieux encore, en sursaturant par de l'ammoniaque une dissolution récemment préparée d'acide urique dans l'acide nitrique. La liqueur se colore d'abord en rouge pourpre, mais cette couleur disparaît par l'évaporation; elle devient jaune clair et il se forme des aiguilles dures, groupées en étoiles, qui, traitées par le charbon animal, s'obtiennent entièrement pures par des cristallisations réitérées.

Propriétés.

L'oxalurate d'ammoniaque cristallise en aiguilles soyeuses groupées en étoiles; il est plus soluble à chaud qu'à froid; la dissolution n'a aucune réaction sur les couleurs végétales, on peut la concentrer par l'ébullition sans l'altérer. Le sel sec ne perd pas de son poids à 120°, mais à une température plus élevée il se décompose en produisant une grande quantité d'acide cyanhydrique.

Les acides produisent, dans une dissolution concentrée d'oxalurate d'ammoniaque, un précipité cristallin d'acide oxalurique.

OXALURATES.

L'acide oxalurique forme, avec les alcalis, des sels très solubles, et avec les terres alcalines, des sels presque insolubles. En mélangeant des dissolutions concentrées d'oxalurate d'ammoniaque avec du chlorure de calcium ou du chlorure de barium, on obtient, au bout de quelque temps, des lames ou des aiguilles transparentes d'oxalurate de baryte ou de chaux. La dissolution d'oxalurate de chaux produit, avec un excès d'ammoniaque, un précipité gélatineux d'un sel basique, soluble dans un grand excès d'eau.

Oxalurate d'argent.

L'oxalurate d'argent s'obtient en traitant une dissolution bouillante d'oxalurate d'ammoniaque par du nitrate d'argent. Il se forme, après le refroidissement, de longues aiguilles anhydres transparentes et soyeuses qui se décomposent, sans détonation, à une température élevée.

Acide thionurique.

Sa formule est : $C_8 N_6 H_{14} O_{14} S_2$.

8 at. de carbone	=	611,480
6 at. d'azote	=	531,120
14 at. d'hydrogène	=	87,356
14 at. d'oxigène	=	1400,000
2 at. de soufre	=	402,320
1 at. d'acide thionurique hydraté	=	3032,276

D'après les analyses de Woehler et J. L., l'acide anhydre renferme :

			En 100 parties.
8 at de carbone	=	611,480	21,78
6 at. d'azote	=	531,120	18,93
10 at. d'hydrogène	=	62,397	2,22
6 at. d'oxigène	=	600,000	21,37
2 at. d'acide sulfurique	=	1002,320	35,70
2 at. d'acide thionurique anhydre	=	2807,317	100,00
1 at. d'eau	=	224,960	7,42
1 at. d'acide thionurique hydraté	=	3032,277	

L'acide thionurique est un acide bibasique découvert par Woehler et J. L. Il se produit par l'action simultanée de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque sur l'alloxane.

Préparation.

On le prépare en décomposant le thionurate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

Propriétés.

C'est une masse cristalline, composée d'aiguilles très fines. Il est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau, présente une saveur acide et rougit fortement le tournesol. Une dissolution concentrée d'acide thionurique portée à l'ébullition, se prend en une bouillie blanche et cristalline, qui est de l'uramile; la liqueur surnageante contient de l'acide sulfurique libre.

Il contient les éléments de 1 atome d'alloxane, 1 équivalent d'ammoniaque et 2 atomes d'acide sulfureux. L'uramile peut être considérée comme une combinaison d'alloxane, moins 2 atomes d'oxigène, avec 1 équivalent d'ammoniaque et 2 atomes d'eau. En chauffant l'acide thionurique, 2 atomes d'oxigène de l'alloxane se réunissent à 2 atomes d'acide sulfureux pour former l'acide sulfurique, tandis que les éléments de l'acide urilique, de l'ammoniaque et de l'eau se combinent, et donnent naissance à l'uramile.

Thionurate d'ammoniaque.

La formule du sel cristallisé est : $C_8\ N_6\ H_{10}\ O_{12}\ S_2 + N_4\ H_{12} + 4\ aq.$

Il contient 1 atome d'acide thionurique, 2 équivalents d'ammoniaque et 4 atomes d'eau.

D'après les analyses de WOEHLER et J. L., le thionurate d'ammoniaque, séché à 100°, renferme :

			En 100 parties.	
			Trouvé.	Calculé.
8 at. de carbone	=	611,480	17,39	17,40
10 at. d'azote	=	885,200	25,17	25,19
26 at. d'hydrogène	=	162,233	4,90	4,68
8 at. d'oxigène	=	800,000	24,01	23,78
2 at. d'acide sulfurique	=	1002,320	28,53	28,95
1 at. de thionurate d'ammoniaq.	=	3461,233	100,00	100,00

Préparation.

On l'obtient en ajoutant à froid de l'acide sulfureux à une dissolution aqueuse et concentrée d'alloxane jusqu'à ce que

le mélange manifeste l'odeur de l'acide sulfureux libre ; on sature le liquide par du carbonate d'ammoniaque tant qu'il y a effervescence, on ajoute ensuite de l'ammoniaque caustique en excès, et on maintient le tout en ébullition pendant une demi-heure. Le thionurate d'ammoniaque cristallise par le refroidissement ; on n'a plus qu'à le laver et à le sécher.

Propriétés.

Il cristallise en paillettes nacrées très brillantes, qui deviennent roses à 100° en perdant 6 pour cent = 2 atomes d'eau de cristallisation. Il est très soluble à chaud, très peu à froid.

En chauffant une dissolution de ce sel avec un acide minéral étendu, il subit la même décomposition que l'acide thionurique. Mélangé avec du nitrate d'argent, il se dépose au bout de peu de temps de l'argent métallique qui recouvre les parois du vase d'une couche miroitante. En évaporant le thionurate d'ammoniaque au bain-marie avec une quantité d'acide sulfurique moindre qu'il n'en faut pour neutraliser l'ammoniaque, on obtient des aiguilles très fines, blanches et déliées de thionurate acide d'ammoniaque. Une dissolution de ce sel se décompose par l'ébullition en ammoniaque et acide uramilique.

THIONURATES.

L'acide thionurique forme avec les alcalis des sels très solubles et cristallisables ; les sels des terres alcalines sont peu ou point solubles dans l'eau, se dissolvent facilement dans les acides étendus et contiennent, en général, 1 atome d'acide et 2 équivalents d'oxide métallique. Tous ces sels traités par l'acide sulfurique concentré dégagent de l'acide sulfureux, pour peu qu'on élève la température. Fondus avec de l'hydrate de potasse, ils donnent un résidu renfermant du sulfite de potasse.

Thionurate de chaux.

Préparation.

On l'obtient en mélangeant une dissolution bouillante de thionurate d'ammoniaque avec du nitrate de chaux.

Il cristallise en prismes fins, courts et soyeux.

Thionurate de baryte.

Les thionurates produisent dans les sels de baryte, même lorsqu'ils sont fort étendus, des flocons gélatineux, qui se dissolvent facilement dans les acides.

Thionurate de plomb.

A 100°, ce sel est anhydre et contient 2 atomes d'oxide de plomb. D'après les analyses de WOEHLER et J. L., il renferme :

			En 100 parties.	
			Trouvé.	Calculé.
8 at. de carbone	=	611,480	10,95	10,92
6 at. d'azote	=	531,120	9,51	9,49
10 at. d'hydrogène	=	62,397	1,04	1,11
6 at. d'oxigène	=	600,000		10,74
2 at. d'acide sulfurique	=	1002,320		17,91
2 at. d'oxide de plomb	=	2789,000		49,83
1 at. de thionurate de plomb	=	5596,317		100,00

Il s'obtient par double décomposition, sous forme d'un précipité abondant et gélatineux, qui se transforme très vite, pendant que la liqueur est chaude, en aiguilles courtes et blanches; ces aiguilles perdent de l'eau par la dessiccation, et deviennent roses. Quand on les soumet à la distillation sèche, elles produisent de l'urée, et un corps particulier qui cristallise en grandes lames.

Thionurate de zinc.

Il forme de petits cristaux mamelonnés d'un jaune citron.

Uramile.

Formule : $C_8 N_6 H_{10} O_6$.

Composition :

8 at. de carbone	=	611,480	—	33,87
6 at. d'azote	=	531,120	—	29,43
10 at. d'hydrogène	=	62,398	—	3,45
6 at. d'oxigène	=	600,000	—	33,25
1 at. d'uramile	=	1804,998	—	100,00

Il a été découvert par Woehler et J. L., qui l'ont trouvé dans les produits de la décomposition de l'acide thionurique.

On l'obtient en ajoutant de l'acide hydrochlorique à une dissolution saturée et bouillante de thionurate d'ammoniaque, de manière qu'elle ait une réaction fortement acide; on continue à chauffer jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, et on la laisse refroidir pour la faire cristalliser. On peut aussi la maintenir en ébullition, jusqu'à ce qu'elle se prenne en une bouillie blanche.

L'uramile cristallise en houppes minces et dures, ou bien se présente sous la forme d'une poudre blanche, éclatante, composée d'aiguilles soyeuses très déliées. Il est peu soluble dans l'eau à chaud, insoluble à froid, se dissout dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques, et en est précipité, sans altération, par les acides. Exposé à une atmosphère contenant des traces d'ammoniaque, il prend une teinte rose.

La dissolution ammoniacale de l'uramile se colore à l'air en rouge pourpre et abandonne des aiguilles cristallines d'un vert métallique. Une dissolution aqueuse de potasse le décompose par l'ébullition en acide uramilique, en dégageant de l'ammoniaque. L'uramile se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau. Les acides étendus bouillants lui font subir une métamorphose analogue à celle que produit la potasse.

En présence de l'oxide de mercure et de l'oxide d'argent, il se décompose par l'ébullition en murexide, et réduit les oxides à l'état métallique. Par l'acide nitrique concentré, il se transforme en alloxane, en dégageant de l'acide nitreux et donnant naissance à du nitrate d'ammoniaque.

Voici de quelle manière ce corps se forme.

Le thionurate d'ammoniaque, en se décomposant, abandonne les éléments de 2 atomes de sulfate d'ammoniaque, et forme ainsi l'uramile, que l'on peut considérer comme de l'acide urique, dans lequel l'urée est remplacée par 1 équivalent d'ammoniaque et 2 atomes d'eau.

L'équation suivante rend parfaitement compte de cette décomposition :

$$C_8\ N_6\ H_{10}\ O_{12}\ S_2,\ 2\ N_2\ H_8\ O = C_8\ N_6\ H_{10}\ O_8 + 2\ (SO_3,\ N_2\ H_8\ O).$$

Acide uramilique.

Formule : $C_{16}\ N_{10}\ H_{20}\ O_{15}$.

Composition :

16 at. de carbone	= 1222,960	—	32,76
10 at. d'azote	= 885,200	—	23,71
20 at. d'hydrogène	= 124,795	—	3,34
15 at. d'oxigène	= 1500,000	—	40,19
1 at. d'acide uramilique	= 3732,955	—	100,00

Il a été découvert par Woehler et J. L. dans la décomposition de l'uramile.

Pour le préparer, on dissout du thionurate d'ammoniaque dans l'eau froide, en ajoutant à la dissolution saturée une petite quantité d'acide sulfurique, et on évapore au bain-marie ; au bout de quelque temps, l'acide uramilique se dépose en prismes transparents, d'un aspect vitreux. Lorsqu'on obtient un dépôt pâteux, qui, dissous dans l'ammoniaque, produit, par le refroidissement, du thionurate d'ammoniaque, c'est une preuve qu'ils contenaient du thionurate acide d'ammoniaque ; il faut alors traiter de nouveau par l'acide sulfurique.

Cet acide cristallise en prismes incolores à 4 pans, ou bien en aiguilles soyeuses. Il se dissout dans 6 à 8 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante ; la dissolution présente une réaction faiblement acide. Chauffé à 100°, il se colore légèrement en rose sans perdre de son poids. Il se dissout dans l'acide sulfu-

rique concentré, sans se colorer et sans dégagement de gaz. Quand on le dissout dans l'acide nitrique concentré et bouillant, il produit, par l'évaporation, de petits cristaux blancs lamelleux ou grenus, qui sont presque insolubles dans l'eau. Les alcalis les dissolvent et les abandonnent de nouveau par une addition d'acide acétique. Soumis à une ébullition très prolongée avec les acides sulfurique et hydrochlorique étendus, il éprouve une altération. La liqueur acquiert alors la faculté de précipiter en violet par l'eau de baryte, tandis qu'elle donnait auparavant un précipité blanc avec la même base.

Formation.

2 atomes d'uramile s'associent les éléments de 3 atomes d'eau, en cédant les éléments de l'équivalent d'ammoniaque.

URAMILATES.

L'acide uramilique forme, avec l'ammoniaque et les autres alcalis, des sels solubles et cristallisables. A l'état libre, il ne produit pas de précipité dans les sels de chaux ni dans ceux de baryte; en ajoutant de l'ammoniaque, on obtient des précipités blancs, qui disparaissent par un grand excès d'eau.

L'uramilate d'ammoniaque produit dans le nitrate d'argent un précipité blanc abondant, qui contient 63 à 64 pour cent d'argent.

Alloxantine.

Formule : $C_8\,N_4\,H_{10}\,O_{10}$.

8 at. de carbone	=	611,48 —	30,16
4 at. d'azote	=	354,08 —	17,46
10 at. d'hydrogène	=	62,39 —	3,06
10 at. d'oxigène	=	1000,00 —	49,32
1 at. d'alloxantine	=	2027,95 —	100,00

Prout a observé le premier la formation de ce corps dans la décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique. Dans ces derniers temps, Woehler et J. L. l'ont obtenu en traitant l'acide urique par le chlore, ou l'alloxane par des matières désoxidantes.

Préparation.

A) *Au moyen de l'acide urique.* — Pour la préparer, on fait bouillir une dissolution d'acide urique dans 32 parties d'eau, en ajoutant peu à peu de l'acide nitrique étendu jusqu'à ce qu'il soit parfaitement dissous, et l'on évapore la liqueur aux deux tiers. Au bout de quelques jours, ou de quelques heures déjà, l'alloxantine se dépose en cristaux, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

B) *Au moyen de l'alloxane.* — On l'obtient en très grande quantité, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'alloxane. Il se dépose d'abord du soufre, et enfin la masse se prend en une bouillie de cristaux d'alloxantine qu'on sépare du soufre, en les dissolvant dans l'eau bouillante. Par l'évaporation, l'alloxantine cristallise à l'état pur.

Une autre procédé consiste à ajouter de l'acide chlorhydrique à une dissolution d'alloxane et à y plonger un morceau de zinc métallique, en ayant soin cependant d'éviter un excès d'acide. Enfin, on peut encore l'obtenir en dissolvant l'alloxane dans de l'acide sulfurique bouillant et d'une force moyenne; elle se précipite par le refroidissement.

En soumettant une dissolution d'alloxane à l'action de la pile, il se développe de l'oxigène au pôle positif, et l'alloxantine se dépose au pôle négatif en croûtes cristallines.

Propriétés.

L'alloxantine cristallise en prismes obliques à 4 pans; ils sont raccourcis et appartiennent au deuxième système; l'angle obtus de la base a 105° d'ouverture. Les cristaux sont incolores, ou légèrement jaunâtres; ils deviennent rouges dans l'air chargé d'ammoniaque et prennent un reflet métallique vert. Ils sont durs, fragiles, se réduisent facilement en poudre et peuvent être chauffés à 100° sans perdre de poids. A 150°, ils abandonnent 3 atomes = 15,4 pour cent d'eau. Ils sont peu solubles à froid, plus solubles dans l'eau bouillante; la dissolution rougit le tournesol. L'alloxantine, chauffée dans l'eau chlorée, se transforme en alloxane; avec les sels d'argent, elle produit un précipité noir d'argent métallique. Les alcalis la décomposent; l'eau de baryte produit

un précipité violet, qui se décolore par la chaleur et disparaît enfin entièrement.

Formation.

Par l'action de l'acide nitrique, l'acide urilique de l'acide urique se combine avec 1 atome d'oxigène et avec les éléments de 5 atomes d'eau, en donnant ainsi naissance à 1 atome d'alloxantine et à de l'acide hyponitrique N_2O_4, qui, en présence de l'eau, se transforme en acide nitreux et acide nitrique ; l'acide nitreux se décompose avec la moitié de l'urée mise en liberté, comme on a fait voir plus haut, tandis que l'autre moitié de l'urée forme, avec l'acide nitrique, du nitrate d'urée.

En la préparant au moyen de l'alloxane, 1 atome d'oxigène de ce dernier se combine avec l'hydrogène de l'acide sulfhydrique, pour former de l'eau qui reste dans la composition de l'alloxantine; le soufre abandonné se dépose.

Quand on soumet l'alloxane à l'action de l'acide sulfurique bouillant, 2 atomes d'alloxane se transforment, avec le concours des éléments de 2 atomes d'eau, en 1 atome d'alloxantine, 3 atomes d'acide oxalique, 2 équivalents d'ammoniaque et 2 atomes d'acide carbonique.

Nous avons dit plus haut, qu'on obtient encore de l'alloxantine, en faisant digérer à froid de l'alloxane, du zinc et de l'acide chlorhydrique; si, au lieu de cela, on porte le mélange à l'ébullition et qu'on le maintient pendant quelque temps à cette température, la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux brillants, grenus et jaunes, presque insolubles dans l'eau bouillante, qui possèdent des propriétés toutes différentes de celles de l'alloxantine.

Produits de la décomposition de l'alloxantine.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique à une dissolution bouillante et saturée d'alloxantine, on remarque une légère effervescence due à un dégagement de gaz nitreux. En évaporant la liqueur jusqu'à consistance convenable, il s'y dépose, après le refroidissement, des cristaux d'alloxane pure.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante d'alloxantine, on obtient un dépôt abondant

de soufre; la liqueur devient très acide et produit par le refroidissement, après y avoir ajouté du carbonate d'ammoniaque, un sel cristallisé en aiguilles blanches, très fines, soyeuses et d'un grand éclat; exposées à l'air ou à 100°, elles deviennent rouge de sang.

La formule de ce composé ammoniacal est : $C_8\ N_6\ H_{14}\ O_8$; il peut être envisagé comme une combinaison d'acide urilique avec 1 équivalent d'ammoniaque $N_2\ H_6$ et 4 atomes d'eau. L'acide de ce sel se décompose en plusieurs autres produits, lorsqu'on essaie de le séparer de l'ammoniaque; nous l'avons appelé *acide dialurique,* parce que ses propriétés diffèrent entièrement de celles de l'acide urilique.

On obtient un des produits de sa décomposition en traitant le sel d'ammoniaque par les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, et en l'abandonnant au contact de l'air. Au bout de quelque temps, la liqueur dépose des cristaux durs et incolores, qui ont les mêmes propriétés chimiques que l'alloxantine, mais en diffèrent par la forme; on a appelé ce corps *alloxantine dimorphe.* On l'obtient également en chauffant l'uramile ou l'acide uramilique avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, jusqu'à décomposition complète.

En ajoutant une dissolution de sel ammoniac à une dissolution bouillante d'alloxantine, le mélange se colore subitement en rouge pourpre, puis se décolore peu à peu en se troublant, et dépose des paillettes brillantes et incolores d'uramile qui deviennent roses en séchant. La même réaction se présente si l'on emploie l'acétate, l'oxalate ou tout autre sel d'ammoniaque. La liqueur contient, après la décomposition, de l'alloxane et de l'acide chlorhydrique libre.

2 atomes d'alloxantine et 1 équivalent d'ammoniaque contiennent les éléments de 1 atome d'uramile, 1 atome d'alloxane et 4 atomes d'eau.

Lorsqu'on chauffe une dissolution d'alloxantine avec de l'ammoniaque caustique, il se forme d'abord de l'uramile et du mycomélinate d'ammoniaque, qui se décomposent en d'autres produits par l'action prolongée de l'ammoniaque et de l'air.

Une dissolution récente d'alloxantine dans l'ammoniaque, ex-

posée à l'air, absorbe peu à peu de l'oxigène, et dépose des cristaux d'oxalurate d'ammoniaque. 3 atomes d'alloxantine, 7 atomes d'oxigène et 6 équivalents d'ammoniaque, contiennent les éléments de 4 atomes d'oxalurate d'ammoniaque et de 5 atomes d'eau.

En chauffant l'alloxantine avec de l'oxide d'argent, ce dernier est réduit avec effervescence, et la liqueur contient de l'oxalurate d'argent parfaitement pur. 3 atomes d'oxigène de l'oxide d'argent décomposent 1 atome d'alloxantine en 2 atomes d'acide carbonique, 1 atome d'eau, et 1 atome d'acide oxalurique qui se combine avec l'oxide d'argent non décomposé.

L'alloxantine dissout le deutoxide de mercure sans dégagement de gaz; la liqueur paraît renfermer de l'alloxanate de protoxide de mercure.

L'oxide puce de plomb agit sur l'alloxantine, lorsqu'on fait bouillir le mélange de ces deux corps; il se produit de l'urée et du carbonate de plomb.

Murexide.

D'après les analyses de WOEHLER et J. L., elle renferme en 100 parties :

	Analyses de W. et J. L.		Analyses de FRITSCHE.		
C	34,093 —	34,4	34,78 —	34,43 —	35,52
N	32,813 —	31,8	30,70 —	30,89 —	
H	3,000 —	3,0	2,82 —	2,84 —	2,83
O	30,094 —	30,8			
	100,000	100,0			

WOEHLER et J. L. se sont arrêtés à deux formules qui expriment, à de légères différences près, la composition de la murexide, et en expliquent la formation dans quelques cas. La formule $C_{20} N_{16} H_{20} O_{14}$ donne les nombres suivants : 34,20 de carbone, 3,686 d'azote, 2,792 d'hydrogène; d'après la formule $C_{12} N_{10} H_{12} O_8$, on a 34,26 de carbone, 33,60 d'azote et 2,79 d'hydrogène.

FRITSCHE assigne à la murexide la formule $C_{16} N_{12} H_{16} O_{11}$ (35,10 de carbone, 30,48 d'azote, 2,86 d'hydrogène), mais cette

manière de l'envisager ne jette aucune lumière sur le mode de sa formation.

Prout, à qui l'on doit la découverte de ce corps, l'avait appelé *purpurate d'ammoniaque*.

Préparation.

On dissout 1 partie d'alloxantine et 2,7 parties d'alloxane (hydraté) dans de l'eau bouillante : lorsque la température de la dissolution s'est abaissée jusqu'à 70°, on la sature par du carbonate d'ammoniaque, en ayant soin de ne pas en ajouter d'excès. Au bout de quelques minutes, la liqueur, qui est d'un pourpre foncé, laisse déposer une masse de cristaux de murexide.

Comme le carbonate d'ammoniaque fait effervescence avec toute liqueur chaude, et qu'un excès de ce réactif empêcherait la formation de la murexide, il est avantageux de déterminer d'avance, sur de petites quantités prises pour essais, le volume des deux liquides qu'il convient d'employer, afin que le mélange produise la plus grande quantité possible de murexide sans donner naissance à une poudre rouge.

On l'obtient aussi en chauffant un mélange de parties égales d'oxide de mercure et d'uramile dans 36-40 parties d'eau, auquel on a ajouté une très petite quantité d'ammoniaque caustique. Lorsque la liqueur a pris une couleur pourpre foncée, on la filtre et on l'abandonne à elle-même. La murexide cristallise peu à peu en aiguilles bien nettes.

De même, on peut encore préparer la murexide en dissolvant l'uramile à chaud dans l'ammoniaque, et en ajoutant de l'alloxane à la liqueur refroidie à 70°, jusqu'à ce qu'elle ait à peu près perdu sa réaction alcaline.

Une autre manière de l'obtenir consiste à dissoudre l'acide urique dans l'acide nitrique étendu et à évaporer la liqueur jusqu'à ce qu'elle prenne une teinte rouge pelure d'oignon ; après que la liqueur s'est refroidie jusqu'à 70°, on y ajoute un excès d'ammoniaque caustique ; ensuite on l'étend de la moitié de son volume d'eau bouillante et on la laisse refroidir entièrement.

Il faut avoir soin, en suivant cette dernière méthode, d'essayer de temps à autre la dissolution dans l'acide nitrique, en en neutra-

lisant de petites quantités par l'ammoniaque. Si l'ammoniaque la trouble et précipite une poudre rouge, il faut continuer à la chauffer avec l'acide nitrique; si l'ammoniaque produit au contraire un précipité glaireux jaune, on ne peut obtenir de la murexide sans y faire passer d'abord un courant d'hydrogène sulfuré.

On obtient également la murexide en mettant à profit l'action de l'alloxane sur l'alloxanate d'ammoniaque; c'est par cette raison qu'on peut aussi se la procurer au moyen de l'alloxane seul et de l'ammoniaque. Les eaux mères, par exemple, provenant de la préparation de l'acide mycomélinique, contiennent une grande quantité d'alloxanate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre : la murexide s'y produit lorsqu'on chasse l'excès d'ammoniaque par l'évaporation et qu'on y dissout ensuite de l'alloxane. Un excès d'alloxane ajouté à une dissolution chaude et concentrée d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque, donne de l'alloxanate d'ammoniaque et de l'acide mycomélinique qu'on sépare par filtration; le liquide filtré, mis en contact avec l'alloxane en excès, produit la murexide.

Enfin, on peut encore l'obtenir en chauffant de l'alloxantine avec du sel ammoniac ou de l'oxalate d'ammoniaque, en ajoutant à la liqueur une quantité suffisante d'ammoniaque caustique pour dissoudre l'uramile qui se précipite, et traitant comme précédemment par l'alloxane.

La murexide se forme encore dans une foule de cas, toutes les fois qu'on traite un des produits de l'acide urique par l'ammoniaque, à l'abri ou au contact de l'air.

Formation.

En admettant pour la murexide la formule $C_{12}\ N_{10}\ H_{12}\ O_8$, elle se forme avec l'uramile et l'oxide de mercure en vertu de la réaction suivante :

L'oxigène de 4 atomes d'oxide de mercure, en s'unissant à 2 atomes d'uramile, peut donner naissance à 1 atome de murexide, 1 atome d'acide alloxanique et 3 atomes d'eau. Dans une dissolution d'uramile dans l'ammoniaque, l'alloxane exerce, selon toute probabilité, la même réaction que l'oxide de mercure. 1 atome d'alloxane, 2 atomes d'alloxantine et 4 équivalents d'am-

moniaque, contiennent les éléments de 2 atomes de murexide et de 14 atomes d'eau.

Les principaux produits que contient une dissolution d'acide urique dans l'acide nitrique étendu, sont : l'alloxantine, l'urée et le nitrate d'ammoniaque; quand on l'évapore jusqu'à ce que la couleur rouge pelure d'oignon paraisse, c'est un signe qu'une partie de l'alloxantine a été transformée par l'acide nitrique libre en alloxane; une petite partie de l'alloxane se change en acide parabanique. Dès que l'on a une liqueur qui contient simultanément de l'alloxane et de l'alloxantine, on obtient une coloration pourpre, en la saturant par de l'ammoniaque, et, peu de temps après, la liqueur dépose des cristaux de murexide. Lorsque la dissolution d'acide urique contient un excès d'alloxantine, les cristaux de murexide contiennent de l'uramile; si c'est l'alloxane qui est en excès, on obtient du mycomélinate d'ammoniaque qui souille les cristaux de murexide. Quant à l'acide parabanique, il se transforme en acide oxalurique, lorsqu'on sature la dissolution d'acide urique par l'ammoniaque; l'acide oxalurique s'obtient à l'état d'oxalurate d'ammoniaque cristallisé par évaporation de l'eau mère où se sont déposés les cristaux de murexide.

Propriétés.

Elle cristallise en prismes courts à 4 pans, dont deux faces présentent un reflet vert métallique, comme les ailes du scarabé doré (émeraudine). Les cristaux sont rouge grenat par transmission; quand on les écrase, ils produisent une poudre rouge brun, qui prend l'éclat métallique et un reflet vert sous le brunissoir. Elle est peu soluble dans l'eau froide et la colore en rouge pourpre magnifique; elle ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther, mais facilement dans l'eau à 70°; elle cristallise de cette dissolution sans altération. Elle est insoluble dans l'eau saturée de carbonate d'ammoniaque, et se dissout dans une solution de potasse en produisant une superbe couleur bleu indigo qui disparaît par la chaleur en dégageant de l'ammoniaque. Elle est décomposée par tous les acides inorganiques; ces derniers précipitent de sa dissolution de la murexane en paillettes brillantes; la liqueur surnageante contient de l'alloxantine, de l'ammoniaque, de l'al-

loxane et de l'urée; l'hydrogène sulfuré la décompose immédiatement en alloxantine, acide dialurique et murexane, tandis que du soufre est mis en liberté.

La murexide ne peut pas être purifiée ou obtenue en cristaux de plus grande dimension, en la faisant cristalliser dans l'eau bouillante. Car, en faisant bouillir pendant quelque temps une solution de murexide dans très peu d'eau, de manière qu'il en reste une certaine portion non dissoute, les cristaux deviennent incolores et il se précipite, par le refroidissement, une matière jaune gélatineuse.

En ajoutant 2 équivalents d'ammoniaque à des poids atomiques égaux d'alloxane, d'alloxantine, de murexane et d'urée, on obtient les éléments de 2 atomes de murexide et de 11 atomes d'eau.

D'après la formule $C_{20} N_{16} H_{20} O_{12}$, on peut se rendre compte de la formation de la murexide par les équations suivantes:

La murexide contient les éléments de 1 atome de murexane, 1 atome d'alloxantine, 1 atome d'acide alloxanique ($C_4 N_2 H_2 O_4$), 1 atome d'urée et 1 équivalent d'ammoniaque, moins les éléments de 7 atomes d'eau. 4 atomes d'alloxantine, 1 atome d'alloxane et 6 équivalents d'ammoniaque renferment les éléments de 2 atomes de murexide et de 20 atomes d'eau. 3 atomes d'uramile et l'oxigène de 4 atomes d'oxide de mercure, plus 1 équivalent d'ammoniaque, contiennent les éléments de 1 atome de murexide, 1 atome d'alloxanate d'ammoniaque et 4 atomes d'eau.

Murexide et sels métalliques.

Une dissolution de murexide dans de l'eau à 30°-35° produit avec le nitrate d'argent un précipité rouge qui devient vert par la dessiccation; par le frottement, il prend de l'éclat métallique : sa composition est exprimée par la formule:

$$C_{16} N_{10} H_{12} O_{11} + Ag O.$$

La même dissolution donne, avec le nitrate de baryte, un précipité pulvérulent d'un beau grenat foncé; ce précipité devient vert quand on le chauffe jusqu'à 130°; à la température ordinaire, il reprend sa couleur rouge. Sa formule est :

$$C_{16} N_{10} H_{12} O_{11} + Ba O.$$

Les liqueurs qui ont donné naissance à ces précipités, renferment une matière que les nitrates d'argent et de baryte précipitent en flocons blancs, quand elles sont concentrées et qu'on y ajoute de l'ammoniaque.

Le nitrate de plomb ne produit pas de précipité dans la dissolution de murexide, tandis que l'acétate de plomb précipite une si grande quantité de flocons rouges que le mélange se prend en masse. Ces transformations ne sont pas encore étudiées.

Fritsche dérive de ses analyses la formule $C_{16}\ N_{12}\ H_{16}\ O_{11}$ pour la murexide; pour le sel d'argent, $C_{16}\ N_{10}\ H_{10}\ O_{11} + Ag\,O$ et pour celui de baryte, $C_{16}\ N_{10}\ H_{12}\ O_{12} + Ba\ O$. D'après lui, la murexide est un sel à base d'ammoniaque qui échange avec un sel d'argent 1 équivalent d'ammoniaque contre 1 atome d'oxide d'argent. Cette manière de voir est en désaccord avec toutes les notions que nous avons sur la constitution des sels.

Dans la décomposition d'un sel ammoniacal par un oxide métallique, l'équivalent du métal remplace toujours 8 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'azote (1 atome d'ammonium). Pour expliquer d'après Fritsche la formation de la combinaison argentique de la murexide, il faut admettre que 1 atome d'amide ($N_2\ H_4$) ou 1 équivalent d'ammoniaque ($N_2\ H_6$) soit remplacé par 1 atome d'oxide d'argent, ce qui est sans analogie. Enfin, la formule pour la murexide que ce chimiste calcule de la combinaison argentique ne rend nullement compte de la formation de ce corps. Des recherches plus profondes pourront seules nous éclairer sur les décompositions que les sels métalliques font subir à la murexide; du reste, la manière dont ce corps se comporte avec l'acide sulfhydrique et l'acétate de plomb, ne le rapproche en aucune façon des sels ammoniacaux.

Murexane.

Formule : $C_6\ N_4\ H_8\ O_5$.

6 at. de carbone	=	458,61 —	33,64
4 at. d'azote	=	354,08 —	25,97
8 at. d'hydrogène	=	49,91 —	3,66
5 at. d'oxigène	=	500,00 —	36,73
1 at. de murexane	=	1362,60 —	100,00

Elle a été découverte par Prout qui l'avait appelée acide purpurique. C'est un produit de la décomposition de la murexide.

Préparation.

Pour l'obtenir, on dissout la murexide dans la potasse caustique à l'aide de la chaleur, en chauffant jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu, et l'on ajoute ensuite un excès d'acide sulfurique étendu.

Propriétés.

Elle cristallise en paillettes soyeuses très brillantes, insolubles dans l'eau et les acides étendus; elle se dissout à froid dans l'ammoniaque et les autres alcalis sans les neutraliser. L'acide sulfurique concentré la dissout et l'abandonne de nouveau quand on l'étend d'eau. La dissolution de murexane dans l'ammoniaque, devient rouge pourpre à l'air, et dépose des cristaux brillants de murexide; un excès d'ammoniaque décolore la liqueur et produit, par l'évaporation, des cristaux d'oxalurate d'ammoniaque. 1 atome d'alloxantine et 2 équivalents d'ammoniaque contiennent les éléments de 1 équivalent d'urée, de 1 atome de murexane et de 5 atomes d'eau. 2 atomes de murexane, 1 équivalent d'ammoniaque et 3 atomes d'oxigène contiennent les éléments de 1 atome de murexide et de 5 atomes d'eau; la somme des éléments de 1 atome de murexane, 3 atomes d'oxigène et 1 équivalent d'ammoniaque est égale à 1 atome d'oxalurate d'ammoniaque *.

APPENDICE AUX COMBINAISONS DE L'ACIDE URIQUE.

Oxide xanthique.

Formule : $C_5 N_4 H_4 O_2$ (W. et J. L.).

		En 100 parties.	
		Calculé.	Trouvé.
5 at. de carbone	= 382,174	39,86	39,28
4 at. d'azote	= 354,080	36,72	36,35
4 at. d'hydrogène	= 24,959	2,60	2,95
2 at. d'oxigène	= 200,000	20,82	21,42
1 at. d'oxide xanthique	= 961,213	100,00	100,00

* On trouve de plus amples détails sur tous les produits de la décomposition de l'acide urique, dont on vient de parler, dans les *Ann. de Chimie et de Physique*, T. LXVIII.

L'oxide xanthique se rencontre dans la vessie humaine sous forme de calculs. Il a été découvert par MARCET.

Préparation.

On le prépare en dissolvant les calculs, qui en contiennent, dans une solution de potasse caustique. En saturant cette dissolution par du gaz acide carbonique, l'oxide xanthique se précipite.

Propriétés.

On l'obtient à l'état de précipité blanc, qui, par la dessiccation, se prend en une masse dure jaunâtre, et acquiert, par le frottement, un aspect brillant et cireux. Il est soluble dans les carbonates alcalins et dans les alcalis caustiques, très peu soluble au contraire dans l'eau chaude et les acides chlorhydrique et oxalique. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en produisant une liqueur jaune ; l'eau n'y occasionne pas de précipité. L'acide nitrique le dissout sans dégagement de gaz ; la dissolution évaporée laisse un résidu jaune citron, qui ne se colore pas en rouge par l'ammoniaque, et se dissout très peu dans l'eau ; les alcalis le dissolvent facilement en se colorant en jaune foncé, et laissent un résidu rouge par l'évaporation.

Les calculs qui contiennent de l'oxide xanthique, sont d'une couleur cannelle et présentent une surface luisante ; la cassure en est lamelleuse, d'un certain éclat, brune ou couleur de chair foncée ; par le frottement ils prennent l'aspect de la cire.

Cystine ou oxide cystique.

Formule : $C_6\ N_2\ H_{12}\ O_4\ S_2$ (MALAGUTI, BAUDRIMONT, THAULOW).

6 at. de carbone	=	458,610	—	30,31
2 at. d'azote	=	177,040	—	11,71
12 at. d'hydrogène	=	74,877	—	4,94
4 at. d'oxigène	=	400,000	—	26,47
2 at. de soufre	=	402,330	—	26,58
1 at. d'oxide cystique	=	1512,857	—	100,00

L'oxide cystique a été découvert par WOLLASTON. Il con-

stitue des calculs urinaires très rares, et n'a été trouvé jusqu'à présent que dans la vessie humaine.

Pour l'obtenir, on dissout les calculs dans l'ammoniaque, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. L'oxide cystique se dépose alors en cristaux réguliers.

Ce corps forme dans les calculs des masses cristallines brillantes, d'un jaune blanchâtre. Quand on en traite la dissolution dans la potasse, par l'acide acétique, il se dépose en paillettes hexagones; la dissolution ammoniacale l'abandonne sous forme de lames transparentes. Il se décompose par la chaleur en donnant naissance à des produits ammoniacaux et sulfurés d'une odeur très désagréable.

Il se dissout facilement dans les acides minéraux et forme avec eux des composés cristallins. Les carbonates alcalins et les alcalis caustiques le dissolvent à l'aide de la chaleur, en dégageant d'abord de l'ammoniaque, et ensuite par l'évaporation, un gaz inflammable, brûlant avec une flamme bleue et répandant une odeur analogue au carbure de soufre. L'oxide cystique est si rare, qu'il a été impossible jusqu'à présent de le soumettre à des recherches suivies.

RADICAL BENZOILE.

Formule : $C_{14}\,H_{10}\,O_2 = Bz$.

On a appelé *benzoïle*, le radical hypothétique d'une classe de combinaisons, qui tirent leur origine de l'huile volatile des amandes amères, ou bien qui ont un certain rapport avec elle. L'essence d'amandes amères est contenue dans les noyaux de plusieurs fruits, dans les feuilles du laurier-cerise, dans l'amygdaline, et peut en être retirée par une foule de moyens très variés.

Acide benzoïque.

Formule : $C_{14}\,H_{10}\,O_3,\,H_2\,O$; symbole $= Bz\,O$.

Composition:

14 at. de carbone	= 1070,090	—	74,43
10 at. d'hydrogène	= 62,397	—	4,34
3 at. d'oxigène	= 300,000	—	21,23
1 at. d'acide anhydre	= 1432,487	=	100,00
1 d'eau	= 112,479	—	7,85
1 at. d'acide cristallisé	= 1544,966	—	107,85

Cet acide se trouve tout formé dans la résine de benjoin et celle de sang-dragon.

Il se produit par l'oxidation de l'hydrure de benzoïle à l'air, par la décomposition de plusieurs combinaisons de benzoïle, par celle de l'acide hippurique et de l'amygdaline sous l'influence des matières oxidantes, par l'action de la potasse sur certaines essences, telles que celle de cannelle, et dans plusieurs autres circonstances.

D'après Mohr, la meilleure méthode pour préparer l'acide benzoïque à l'état de parfaite pureté, est la suivante : On étend uniformément 1 livre de benjoin concassé dans une terrine en fonte de 8 à 9 pouces de diamètre sur 2 pouces de profondeur, qu'on recouvre d'une espèce de tambour de papier joseph, collé avec de l'empois aux bords du vase; on surmonte le tout d'un cornet de papier d'emballage, dont le bord inférieur est fixé à la terrine au moyen d'une ficelle. Il est plus avantageux de donner au cornet la forme d'un chapeau d'homme ordinaire que celle d'un cône, afin que les cristaux s'en détachent moins facilement. Pour avoir une source de chaleur bien égale, ce qui est indispensable pour que l'opération réussisse, on place la terrine sur une plaque de fer recouverte d'une couche de sable et placée sur un fourneau. De cette manière, on préserve également le cornet de papier de l'action du feu. On entretient le feu pendant 3 ou 4 heures en ayant soin de le ménager, car la beauté et la pureté du produit dépendent uniquement de la lenteur et de la régularité avec lesquelles la sublimation s'effectue. Au bout de ce temps, le cornet est rempli de superbes cristaux d'acide benzoïque d'une blancheur éclatante, et parfaitement exempts de cette huile noire et empyreumatique

qui les souille ordinairement; ils possèdent au contraire une odeur de benjoin forte, mais très agréable. On voit que le grand avantage de cette méthode repose dans le tambour qui recouvre la terrine, et sert pour ainsi dire de tamis aux vapeurs d'acide benzoïque, en s'imprégnant de l'huile sans la laisser pénétrer. On s'est assuré directement qu'il n'est pas nécessaire de le percer de trous, et que la porosité qu'offre le tissu mince du papier sans colle, remplit parfaitement le but; de plus, le tambour empêche les cristaux sublimés de tomber sur le gâteau de résine, et d'éprouver ainsi de nouvelles sublimations qui pourraient en entraîner la décomposition. On obtient d'après cette méthode 4 pour cent d'acide benzoïque, comme d'après la pharmacopée française.

On prépare l'acide benzoïque par voie humide, en faisant bouillir pendant quelques heures un mélange intime de parties égales d'hydrate de chaux et de benjoin bien pulvérisé, dans 40 parties d'eau; on filtre, et après avoir concentré la liqueur jusqu'à $^1/_8$ de son volume, on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement on obtient l'acide benzoïque cristallisé. Il faut avoir soin de ne pas prendre trop peu de chaux et de mélanger bien intimement; sans cela, tout le mélange s'agglomère dans l'eau bouillante, et forme une masse solide dont on ne peut extraire l'acide benzoïque qu'en la pulvérisant, et la mêlant avec une nouvelle quantité d'hydrate de chaux.

L'acide benzoïque s'obtient également au moyen de l'acide hippurique, en faisant bouillir ce dernier pendant un quart d'heure avec de l'acide nitrique de 1,42, en ajoutant de l'eau et faisant cristalliser.

Pour purifier l'acide benzoïque tiré du benjoin, on le soumet à une seconde sublimation, ou bien on le fait bouillir dans de l'acide nitrique, ou bien encore, on dirige un courant de chlore dans sa dissolution dans l'eau bouillante.

Explication.

Le benjoin contient l'acide benzoïque tout formé; la plus grande partie est complétement libre, et peut en être séparée par la sublimation. La chaux dissout par l'ébullition l'acide benzoïque du benjoin, et abandonne la résine; en traitant le benzoate

de chaux par un acide plus fort, il est décomposé et l'acide benzoïque se précipite. L'acide hippurique contient de la benzamide combinée à une matière particulière, qui est détruite par l'acide nitrique. La benzamide, chauffée avec les acides, se décompose en ammoniaque et acide benzoïque.

Propriétés.

L'acide benzoïque cristallise en aiguilles hexagonales, ou en lames flexibles, blanches, diaphanes et nacrées. A l'état pur, il est sans odeur; par la chaleur, il acquiert une odeur analogue à celle du benjoin; il a une saveur douce et piquante et irrite le palais lorsqu'on l'avale. Il rougit faiblement le tournesol, fond à 120°, et se sublime à 145°, en reluisant dans l'obscurité; il bout à 239°; la densité de sa vapeur est = 4,27. Le chlore et l'acide nitrique étendu ne l'altèrent pas; l'acide nitrique fumant le transforme en une matière résineuse jaune, d'une saveur amère; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et est précipité de cette dissolution par l'eau. Chauffé à l'air libre, il répand des vapeurs blanches très âcres qui provoquent la toux.

Il est très inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse sans laisser de résidu.

Il est soluble dans 200 parties d'eau froide, dans 25 parties d'eau bouillante, et se volatilise avec les vapeurs d'eau, quand on chauffe la solution. Il se dissout dans 2 parties d'alcool et dans une même quantité d'éther.

Benzoate d'ammoniaque.

Formule : $Bz\,O + N_2\,H_8\,O$.

Préparation.

On l'obtient en saturant à chaud de l'acide benzoïque par de l'ammoniaque caustique.

Propriétés.

Ce sel cristallise en houppes déliquescentes, solubles dans l'alcool anhydre.

Le benzoate neutre se transforme par l'ébullition, et même par l'évaporation seulement, en benzoate acide. Ce dernier se présente sous forme de gros cristaux réguliers.

Autres benzoates.

Dans les combinaisons de l'acide benzoïque avec les oxides métalliques, l'eau d'hydrate est en général remplacée par 1 équivalent d'oxide métallique.

Les benzoates solubles ont une saveur salée et piquante; la plupart des acides en précipitent l'acide benzoïque. La même chose a lieu avec les sels insolubles, dont l'oxide peut former un sel soluble avec l'acide que l'on ajoute.

D'après Lecanu et Serbat, plusieurs benzoates insolubles se dissolvent dans l'acétate de potasse et celui de soude, et dans le nitrate de soude, tandis qu'ils sont insolubles dans le nitrate et le sulfate de potasse et dans le sulfate de soude.

Les sels à base alcaline se décomposent par la distillation sèche en carbonates des mêmes bases, et en nouveaux produits dus à la décomposition de l'acide benzoïque.

En chauffant l'acide benzoïque au rouge obscur avec un excès d'hydrate de chaux, il se décompose en acide carbonique et benzole.

Benzoates de potasse, de soude, de lithine et de magnésie.

Ils sont très solubles, et cristallisent difficilement.

Benzoates de baryte et de strontiane.

Presque insolubles à froid, assez solubles dans l'eau bouillante, ils cristallisent en rhombes.

Benzoate de chaux.

Il cristallise en aiguilles flexibles ou en prismes brillants, qui contiennent 1 atome d'eau de cristallisation; il se dissout dans 20 parties d'eau froide, et en plus grande proportion dans l'eau bouillante. Par la distillation sèche, il donne naissance à deux produits liquides, la benzone $C_{13}\ H_{10}\ O$, et la benzole $C_{12}\ H_{12}$, et à de la naphtaline $C_{10}\ H_{8}$; il reste du charbon et du carbonate de chaux, tandis qu'il se dégage de l'oxide de carbone. Il est facile de comprendre la formation de la benzone et de la benzole, en

considérant que le benzoate de chaux renferme les éléments de la benzone et du carbonate de chaux, ou bien ceux de la benzole, de la naphtaline, de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone et du carbone (PÉLIGOT).

1 at. de benzone	=	$C_{13}\ H_{10}\ O$	
1 at. d'acide carbonique	=	$C\ \ O_2$	
1 at. de chaux	=		$Ca\ O$
1 at. de benzoate de chaux	=	$C_{14}\ H_{10}\ O_3$	$+\ Ca\ O$

Ou bien :

Naphtaline	=	$C_{10}\ H_8$	
Benzole	=	$C_{12}\ H_{12}$	
Acide carbonique	=	$C_2\ \ O_4$	
Oxide de carbone	=	$C_2\ \ O_2$	
Carbone	=	C_2	
Chaux	=		$2\ Ca\ O.$
2 at. de benzoate de chaux	=	$C_{28}\ H_{20}\ O_6,$	$2\ Ca\ O.$

Benzoate d'alumine.

On l'obtient à l'état de précipité cristallin, soluble à chaud, en mélangeant un benzoate soluble avec un sel d'alumine.

Les benzoates de glucine, d'yttria et de zircone constituent des précipités très peu solubles.

Les benzoates de manganèse et de protoxide de fer sont assez solubles.

Benzoate de peroxide de fer.

Formule du benzoate neutre : $3\ Bz\ O + F_2\ O_3$.

Il est cristallisable, et se dissout dans l'eau et l'alcool en laissant un résidu de sel basique. Les sels de peroxide de fer, auxquels on a ajouté une quantité convenable d'ammoniaque, pour détruire la réaction acide, de manière toutefois à ne pas précipiter de fer, produisent dans les benzoates alcalins un précipité blanc rougeâtre; si l'ammoniaque s'est trouvée en excès, il est insoluble, brun jaunâtre, et laisse par la calcination un résidu de 25 pour cent de peroxide de fer. Le précipité blanc rougeâtre se décom-

pose par le lavage, surtout à l'eau chaude, en benzoate de fer soluble, en laissant un résidu de sel basique. On peut éviter cette décomposition en le lavant avec une dissolution de sel ammoniac.

On emploie le benzoate d'ammoniaque pour séparer le peroxide de fer, d'avec les oxides de manganèse, de nickel et de zinc; cependant lorsqu'on en fait usage, il faut bien se rappeler les réactions que nous venons d'indiquer. Quand la dissolution de fer contient en même temps de l'alumine, de l'yttria, de la zircone et de la glucine, cette méthode de séparation ne peut servir, car les benzoates de ces derniers oxides sont tout aussi insolubles que celui de fer.

Benzoate de plomb.

C'est une poudre blanche cristalline, presque insoluble dans l'eau; elle est soluble dans l'acide acétique, et peut être obtenue de cette dissolution en lamelles qui contiennent 2 atomes d'eau : la moitié de cette eau est abandonnée à 100°.

Le benzoate de plomb basique s'obtient en précipitant un benzoate alcalin par l'acétate de plomb tribasique; c'est une poudre blanche, anhydre et insoluble, qui contient 2 atomes d'acide benzoïque anhydre combiné à 3 atomes d'oxide de plomb.

Benzoate d'argent.

En traitant une dissolution bouillante et étendue d'un benzoate alcalin par du nitrate d'argent, on obtient, par le refroidissement, des aiguilles incolores, aplaties et brillantes de benzoate d'argent anhydre; elles ressemblent un peu à l'acide benzoïque, et noircissent à la lumière. Si les dissolutions sont concentrées, ce sel se présente sous la forme d'un précipité cristallin, qui se réduit en partie, en se dissolvant dans l'eau.

Hydrure de benzoïle.

Formule : $C_{14} H_{10} O_2 + H_2 = Bz + H_2$.

14 at. de carbone		1070,090	—	79,56
12 at. d'hydrogène	=	74,877	—	5,56
2 at. d'oxigène	=	200,000	—	14,88
1 at. d'hydrure de benzoïle	=	1344,967		100,00

Préparation.

En distillant les feuilles de laurier-cerise ou les amandes amères avec de l'eau, on obtient une huile volatile qui est un mélange d'hydrure de benzoïle, d'acide benzoïque, de benzoïne et d'acide cyanhydrique; pour l'avoir pure, on la soumet à une nouvelle distillation, en y ajoutant de l'eau, du chlorure de fer et de l'hydrate de chaux, de manière à former une bouillie bien liquide. L'essence qui distille alors est encore mélangée d'eau que l'on enlève avec une pipette; on l'obtient anhydre en la faisant digérer sur du chlorure de calcium.

Propriétés.

L'hydrure de benzoïle est un liquide parfaitement incolore et transparent, réfractant fortement la lumière; il possède une odeur particulière, très forte, analogue à celle de l'acide cyanhydrique, et une saveur brûlante; sa pesanteur spécifique est 1,043, son point d'ébullition à 180°. Il est soluble dans 30 parties d'eau, se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Sa vapeur est inflammable, et brûle avec une flamme très blanche et fuligineuse; on peut la faire passer à travers un tube de verre chauffé au rouge sans la décomposer. L'hydrure de benzoïle se transforme à l'air en acide benzoïque en absorbant 2 atomes d'oxigène; soumis à une haute température, à l'abri du contact de l'air, avec de l'hydrate de potasse, il se forme, par la décomposition de l'eau, du benzoate de potasse, et il se dégage de l'hydrogène pur. En le traitant par une dissolution alcoolique de potasse, il se prend, au bout de quelques instants, en benzoate de potasse que surnage l'alcool, tenant en dissolution une matière oléagineuse qui n'a pas été étudiée. Une dissolution saturée d'hydrure de benzoïle dans l'eau de baryte, de chaux ou dans de l'eau alcalisée par de la potasse ou de la soude, n'éprouve aucune altération quand on l'expose, pendant vingt-quatre heures, à l'abri du contact de l'air à une température de 60° à 70°. Toutes ces dissolutions fournissent, en quelques minutes, une quantité notable de cristaux de benzoïne, lorsqu'après avoir ajouté quelques gouttes d'acide hydrocyanique, on les expose à une température de 70°. Le chlore et le brome le convertissent en chlorure et bromure de benzoïle et acide chlorhydrique et bromhy-

drique. En présence de l'eau, il se forme en même temps du benzoate d'hydrure de benzoïle et de l'acide benzoïque. Mélangé avec de l'ammoniaque liquide à une douce chaleur, il se transforme en hydrobenzamide. L'acide sulfurique concentré le dissout à une température modérée; à une température plus élevée, la dissolution devient rouge, puis noire, et dégage enfin de l'acide sulfureux. Avec l'acide sulfurique anhydre, il donne lieu, d'après MITSCHERLICH, à un acide particulier qui ne précipite pas les sels de baryte.

L'acide nitrique dissout l'hydrure de benzoïle, mais ne le convertit que difficilement en acide benzoïque.

En présence d'alcalis et d'oxigène, il se transforme presque immédiatement en benzoate, en absorbant l'oxigène.

Chauffé à un feu modéré avec un alcali, à l'abri du contact de l'air, il produit peu à peu, d'après FREMY, un benzoate alcalin et un liquide oléagineux volatil, très riche en hydrogène.

Quand on mélange une dissolution alcoolique de cyanure de potassium avec un volume égal d'hydrure de benzoïle et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, il se prend peu à peu en masse cristalline qui ne contient que de la *benzoïne*. Le sulfure de sodium dissous dans de l'alcool produit une réaction analogue.

Pris intérieurement, il agit comme poison.

Chlorure de benzoïle.

Formule : $C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2 = Bz + Cl_2$.

Préparation.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore dans de l'hydrure de benzoïle anhydre; quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on chauffe le mélange jaune pour en chasser l'excès de chlore, et on cesse de chauffer quand il est parfaitement incolore.

Propriétés.

Le chlorure de benzoïle est un liquide incolore, doué d'une odeur particulière, désagréable, très forte, qui affecte les yeux; sa pesanteur spécifique est 1,106; il bout à 195° (MALAGUTI); sa

vapeur est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse verte sur les bords. L'eau froide le convertit plus lentement que l'eau chaude en acide chlorhydrique et acide benzoïque. Traité par les alcalis, il produit un benzoate alcalin et un chlorure du même métal. On peut le distiller sur la chaux et la baryte sans l'altérer. Il dissout le soufre et le phosphore sans être modifié. Mis en contact avec du bichlorure de phosphore, il s'échauffe fortement, le convertit en chlorure de phosphore liquide, et donne naissance à un corps oléagineux, qui n'a pas été examiné. Avec l'ammoniaque gazeuse, il donne la benzamide; avec l'alcool il produit du benzoate d'éther et de l'acide chlorhydrique.

Si l'on traite le chlorure de benzoïle par un bromure, un iodure, un sulfure ou un cyanure, il y a échange d'éléments; il se forme d'un côté un chlorure métallique, et de l'autre du bromure, de l'iodure, du sulfure ou du cyanure de benzoïle, correspondant pour la composition au chlorure.

Il se mêle avec l'éther et le carbure de soufre sans en être altéré.

Bromure de benzoïle.

Formule : $Bz + Br_2$.

Préparation.

Il s'obtient de la même manière que le chlorure de benzoïle.

Propriétés.

Il cristallise en lames transparentes, qui brunissent à l'air. L'eau et les alcalis lui font subir la même décomposition qu'au chlorure de benzoïle; il se dissout dans l'éther et l'alcool sans se décomposer.

Iodure de benzoïle.

Formule : $Bz + I_2$.

Préparation.

On l'obtient en distillant du chlorure de benzoïle avec de l'iodure de potassium.

Propriétés.

C'est une masse cristalline colorée en brun par un excès

d'iode; à l'état pur, il forme des cristaux lamelleux, incolores, fusibles, qui brunissent rapidement à l'air, et se comportent avec l'eau et les alcalis comme les combinaisons précédentes.

Sulfure de benzoïle.

Formule : $Bz + S$.

Préparation.

Il s'obtient en distillant du chlorure de benzoïle avec du sulfure de plomb, sous la forme d'une huile jaune qui se prend en une masse jaune cristalline et molle, d'une odeur particulière et désagréable.

Propriétés.

L'eau bouillante ne l'altère pas sensiblement; une solution de potasse le convertit peu à peu en acide benzoïque et sulfure de potassium. Il est inflammable, et brûle avec une flamme fuligineuse en dégageant de l'acide sulfureux. L'éther et l'alcool le dissolvent sans le décomposer.

Cyanure de benzoïle.

Formule : $Bz + Cy_2$.

Préparation.

On distille du chlorure de benzoïle avec du cyanure de mercure.

Propriétés.

C'est une huile jaune, qui devient incolore par la rectification; elle possède une odeur très forte, analogue à celle de la cannelle, et provoquant le larmoiement; la saveur en est douceâtre avec un arrière-goût d'acide cyanhydrique. Elle est très inflammable.

Benzamide.

Formule : $Bz + N_2 H_4 = Bz, Ad$.

La découverte de ce corps est due à Woehler et J. L.; il renferme, d'après leurs analyses :

14 at. de carbone	= 1070,090	69,73
14 at. d'hydrogène	= 87,356	5,69
2 at. d'azote	= 177,040	11,53
2 at. d'oxigène	= 200,000	13,05
1 at. de benzamide	= 1534,486	100,00

Formation.

La benzamide se forme par la réaction de l'ammoniaque gazeuse sèche, sur une des combinaisons du benzoïle avec les haloïdes qui viennent d'être décrites. Il se produit également dans la décomposition de l'acide hippurique par l'oxide puce de plomb.

Préparation.

On la prépare, d'après FEHLING, en faisant bouillir une dissolution aqueuse d'acide hippurique avec de l'oxide puce de plomb; il se dégage de l'acide carbonique, et la liqueur contient de l'hippurate de plomb et de la benzamide en dissolution. On ajoute à la dissolution bouillante de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de n'en pas verser d'excès, puis une nouvelle quantité d'oxide puce; on continue à faire bouillir en répétant l'opération jusqu'à ce que tout l'acide hippurique soit décomposé.

On l'obtient aussi en saturant du chlorure de benzoïle par du gaz ammoniac sec; la masse blanche et solide qui se produit est un mélange de sel ammoniac et de benzamide; pour avoir cette dernière à l'état pur, il faut pulvériser la masse obtenue, la laver à l'eau froide, puis dissoudre le résidu dans de l'eau bouillante, qui abandonne la benzamide par le refroidissement.

Propriétés.

Elle cristallise en prismes droits, rhomboïdaux, ou bien en tablettes nacrées; une dissolution concentrée se prend par un refroidissement lent en une masse molle, composée d'aiguilles très fines qui se transforment peu à peu en grandes lames; elles sont incolores, transparentes, fondent à 115° en une liqueur incolore, se volatilisent à une température plus élevée en vapeurs inflammables, et se laissent distiller. Elle est soluble dans l'eau chaude plus que dans l'eau froide, l'alcool et l'éther la dissolvent également. Les alcalis et les acides décomposent la benzamide en présence de l'eau, en ammoniaque et acide benzoïque.

En la chauffant légèrement avec de la baryte anhydre, il y a une réaction violente accompagnée d'un grand développement de chaleur, et la baryte se change en benzoate; il se dégage de l'ammoniaque, tandis qu'il distille un produit huileux, incolore,

plus léger que l'eau, qui n'est presque que de la benzole pure. Quand on chauffe de la benzamide avec du potassium, il y a une réaction vive, le potassium se change en cyanure et on obtient un liquide oléagineux d'une saveur légèrement sucrée et d'une odeur aromatique particulière.

Formation.

L'acide hippurique contient les éléments d'un acide organique $C_4 H_2 O_3$ et de la benzamide; l'acide organique se décompose par l'ébullition avec l'oxide puce de plomb en acide carbonique et eau, tandis que la benzamide est mise en liberté. Le chlorure de benzoïle et l'ammoniaque se convertissent en benzamide et acide chlorhydrique libre, qui se combine avec l'ammoniaque en excès.

1 at. de chl. de benz.	$C_{14} H_{10} O_2 Cl_2$	=	acide chlorhydrique	H_2	Cl_2
1 éq. d'ammoniaque.	H_6 N_2		amide	H_4	N_2
			benzoïle	$C_{14} H_{10} O_2$	
	$C_{14} H_{16} O_2 Cl_2 N_2$			$C_{14} H_{16} O_2 Cl_2 N_2$	

AUTRES COMBINAISONS DE L'HYDRURE DE BENZOÏLE.

Acide formo-benzoïlique.

Formule : $C_2 H_2 O_3 + C_{14} H_{12} O_2 + aq. = C_2 H_2 O_3, Bz H_2, aq.$

D'après les analyses de J. L., il renferme 1 atome d'acide formique anhydre et 1 atome d'hydrure de benzoïle :

16 at. de carbone	= 1222,960	— 67,942
14 at. d'hydrogène	= 87,356	— 4,852
5 at. d'oxigène	= 500,000	— 27,205
1 at. de l'acide anhydre	= 1810,316	— 100,000
1 at. d'eau	= 112,480	— 6,21
1 d'acide cristallisé	= 1922,796	— 106,21

La découverte en est due à WINKLER.

Préparation.

Pour l'obtenir, on ajoute à de l'eau distillée de l'essence d'a-

mandes amères brute, qui contient toujours une certaine quantité d'acide cyanhydrique, et après y avoir versé de l'acide chlorhydrique étendu, on évapore à siccité à une douce chaleur. On traite le résidu d'acide formobenzoïlique et de sel ammoniac par l'éther, qui ne dissout que le premier et l'abandonne par l'évaporation. Si l'acide obtenu n'est pas incolore on le purifie avec du charbon animal.

Propriétés.

Cet acide se présente sous forme de poudre blanche cristalline ou bien de paillettes, très acides, d'une odeur rappelant celle des amandes. Il fond par la chaleur en un liquide oléagineux en perdant de l'eau; à une température plus élevée il se décompose en répandant une odeur de fleurs d'aubépine et laissant un résidu de charbon très volumineux. Il se dissout aisément dans l'eau, l'alcool et l'éther; à l'àide de la chaleur il décompose les acétates, les carbonates et les benzoates. En chauffant sa dissolution aqueuse avec du peroxide de manganèse, on obtient de l'acide carbonique et de l'hydrure de benzoïle. La même réaction a lieu avec le chlore et l'acide nitrique.

Formation.

L'acide cyanhydrique se décompose par l'action d'acides inorganiques puissants, en ammoniaque et acide formique qui se combine à l'état naissant avec l'hydrure de benzoïle pour former de l'acide formobenzoïlique; l'acide formique de ce dernier se convertit par l'action des matières oxidantes, telles que le peroxide de manganèse, l'acide nitrique, etc., en acide carbonique et eau; l'hydrure de benzoïle est mis en liberté.

Formobenzoïlates.

L'acide formobenzoïlique se combine facilement avec les oxides métalliques et donne naissance aux formobenzoïlates, dans lesquels l'acide et la base se trouvent en poids atomiques égaux.

Les sels de potasse et de soude sont très solubles, et cristallisent difficilement.

Le formobenzoïlate de baryte cristallise en petits prismes durs et transparents.

Le sel d'argent s'obtient par la double décomposition du formobenzoïlate d'ammoniaque et du nitrate d'argent, sous la forme d'un précipité grenu, blanc, cristallin et pesant, soluble dans l'eau bouillante; cette dernière l'abandonne en cristaux lamelleux, très fins et anhydres.

Benzoate d'hydrure de benzoïle.

Formule : $C_{42}\ H_{36}\ O_8 = C_{14}\ H_{10}\ O_3,\ 2\ C_{14}\ H_{10}\ O_2,\ H_2 + H_2\ O$.

Synonyme : hydrate d'hydrure de benzoïle (LAURENT).

			En 100 parties.	
1 at. d'acide benzoïque hydraté	=	1544,966	C	75,805
2 at. d'hydrure de benzoïle	=	2689,934	H	5,304
1 at. de benzoate d'hydr. de benz.	=	4234,900	O	18,891
				100,000

La découverte de ce corps est due à ROBIQUET et BOUTRON CHARLARD. Il se forme en faisant passer un courant de chlore humide dans l'essence d'amandes amères ou dans celle de laurier-cerise; d'après LAURENT, il se produit également en traitant cette dernière par $^1/_5$ de son poids d'acide sulfurique fumant.

Préparation.

On l'obtient en saturant l'essence brute d'amandes amères ou celle de laurier-cerise par du chlore gazeux humide. Après quelque temps de repos, le nouveau composé se dépose en bouillie cristalline, qu'on lave avec de l'éther à froid.

Explication.

Le chlore gazeux et humide transforme une partie de l'hydrure de benzoïle en acide benzoïque hydraté, qui se combine au moment de sa formation avec l'autre partie non décomposée.

Propriétés.

Il se présente sous deux formes différentes : ou bien en poudre cristalline d'une grande blancheur, ou bien en prismes à base carrée, minces, courts, transparents et brillants. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et très peu dans l'éther à froid. L'alcool saturé d'hydrate de potasse le dissout facilement, et pro-

duit une liqueur incolore qui abandonne au bout de quelque temps du benzoate de potasse en cristaux réguliers.

Le benzoate d'hydrure de benzoïle entre en fusion quand on le chauffe, et se volatilise sans se décomposer à une température plus élevée.

Acide hippurique.

Formule : $C_{18}\,H_{16}\,N_2\,O_5 + aq.$

		Acide anhydre.
18 at. de carbone	= 1375,830	C 63,91
16 at. d'hydrogène	= 99,836	H 4,64
2 at. d'azote	= 177,040	N 8,21
5 at. d'oxigène	= 500,000	O 23,24
1 at. d'acide anhydre	= 2152,706	100,00
1 at. d'eau.	= 112,479	5,22
1 at. d'acide cristallisé	= 2265,185	105,22

Il a été découvert par J. L. Il peut être envisagé comme une combinaison de benzamide avec un acide organique $C_{14}\,H_{14}\,N_2\,O_2 + C_4\,H_2\,O_3$ (acide fumarique, équisétique ou aconitique), ou bien comme une combinaison d'hydrure de benzoïle $C_{14}\,H_{12}\,O_2$, d'acide cyanhydrique $C_2\,N_2\,H_2$, et d'acide formique $C_2\,H_2\,O_3$ (?) (Pelouze).

État naturel.

Il se trouve en assez grande quantité dans l'urine des mammifères herbivores. Il est probable que l'acide hippurique n'est pas produit dans l'économie animale, mais qu'il provient de la nourriture des animaux où il se trouve peut-être tout formé. On a observé au moins que l'urine des chevaux, nourris d'herbes fraîches, fournissait constamment de l'acide hippurique, tandis que l'urine provenant d'animaux nourris d'herbes sèches ou de foin, qui avait subi une espèce de fermentation, ne renfermait que de l'acide benzoïque.

Préparation.

Pour l'obtenir, on évapore doucement de l'urine fraîche de cheval ou de vache, avec la précaution de ne pas la laisser entrer en ébullition; on ajoute de l'acide chlorhydrique, de manière à la

rendre franchement acide, et on l'abandonne à elle-même. L'acide hippurique qui cristallise de cette liqueur est impur et coloré, et peut être purifié de différentes manières. En se servant de charbon animal on en perd une assez grande quantité. Il vaut mieux faire passer un courant de chlore dans la dissolution impure pendant qu'on la chauffe, ou bien y ajouter un peu d'acide chlorhydrique et du chlorure de chaux jusqu'à ce que l'odeur et la couleur aient disparu.

Propriétés.

Il cristallise en prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres; ses cristaux sont assez gros, demi-transparents, possèdent une saveur légèrement amère, et rougissent fortement le tournesol. Quand on les chauffe ils fondent en un liquide oléagineux sans perdre de leur poids. Ce liquide se prend en une masse cristalline par le refroidissement; à une température plus élevée, il se décompose en acide benzoïque et benzoate d'ammoniaque qui distillent sous forme de gouttelettes rouges, répandent une odeur très agréable, analogue à celle de la fève de tonka, et cristallisent par le refroidissement. Cette odeur provient d'un produit huileux qui se forme dans la réaction; vers la fin de la distillation, on obtient de l'acide cyanhydrique et un résidu poreux de charbon. L'acide hippurique est soluble dans 400 parties d'eau froide, très soluble à chaud, plus soluble dans l'alcool et très peu seulement dans l'éther.

L'acide sulfurique concentré le dissout à une douce chaleur sans se colorer; à une température plus élevée, le mélange noircit, et il sublime de l'acide benzoïque accompagné d'un dégagement d'acide sulfureux.

L'acide nitrique le transforme presque immédiatement en acide benzoïque. L'acide chlorhydrique le dissout sans l'altérer.

Le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique le convertissent à l'aide de la chaleur en acide carbonique, ammoniaque et acide benzoïque. L'oxide puce de plomb et l'eau le transforment par l'ébullition en benzamide et acide carbonique. Distillé avec quatre fois son poids d'hydrate de chaux, l'acide hippurique se décompose en ammoniaque et benzole (benzine), et il reste un résidu noir grisâtre.

Quand on abandonne pendant longtemps l'urine de cheval à elle-même, ou bien qu'on l'évapore rapidement, on n'obtient pas une trace d'acide hippurique, mais seulement de l'acide benzoïque.

L'acide hippurique est contenu dans l'urine à l'état de combinaison avec l'ammoniaque ou la soude; les acides minéraux le séparent de cette combinaison.

Hippurates.

L'acide hippurique forme avec les alcalis et les terres alcalines des sels solubles et cristallisables.

Les combinaisons de cet acide avec les oxides métalliques proprement dits, celui de fer excepté, sont peu solubles à froid; dans l'eau bouillante elles le sont davantage et cristallisent par le refroidissement.

L'hippurate de fer a la même couleur et le même aspect que le benzoate du même métal. Le sel d'argent est anhydre.

Tous les hippurates sont décomposés par les acides puissants, qui en séparent l'acide hippurique; fondus avec de la chaux ou de l'hydrate de potasse, ils dégagent de l'ammoniaque et produisent un liquide oléagineux, probablement de la benzole.

PRODUITS FORMÉS PAR LA DÉCOMPOSITION DES COMBINAISONS DE BENZOÏLE.

Acide hyposulfobenzoïque.

Synonyme : acide sulfobenzoïque. Formule : $C_{14} H_8 O_5 + S_2 O_5 + 2 aq$.

L'acide hyposulfobenzoïque est un acide bibasique découvert par MITSCHERLICH.

Préparation.

On traite le sel acide de baryte par l'acide sulfurique étendu, qui en précipite toute la baryte. On filtre la liqueur, et, après l'avoir évaporée à feu nu, on la place dans le vide sur de l'acide sulfurique. De cette manière, on peut obtenir l'acide à l'état cristallin.

La réaction est très simple : 2 atomes d'acide sulfurique, en agissant sur 1 atome d'acide benzoïque, forment 1 atome d'acide hyposulfobenzoïque et 1 atome d'eau.

Les cristaux de cet acide sont confus, incolores, déliquescents, et possèdent une saveur très acide. On peut les chauffer jusqu'à 150° sans qu'ils s'altèrent, mais à une température plus élevée ils se décomposent. Les acides chlorhydrique et nitrique ne les décomposent pas à chaud ; la dissolution, traitée par du nitrate de baryte ou du chlorure de barium, donne de l'hyposulfobenzoate acide de baryte.

Hyposulfobenzoates.

L'acide hyposulfobenzoïque forme deux classes de sels : les sels neutres contiennent 2 équivalents d'oxide métallique, les sels acides séchés à 100° contiennent 1 équivalent d'oxide métallique et 1 équivalent d'eau. Tous ces sels, calcinés avec un excès d'hydrate de potasse, laissent un résidu composé de sulfite, de sulfate et de carbonate de potasse.

Hyposulfobenzoate de baryte.

Formule : $C_{14} H_8 O_3 + S_2 O_5 + 2 Ba O$.

D'après les analyses de FEHLING, il renferme :

1 at. d'ac. hyposulfurique	=	902,320 —	21,252
14 at. de carbone	=	1090,090 —	25,297
8 at. d'hydrogène	=	49,018 —	1,464
3 at. d'oxigène	=	300,000 —	6,914
2 at. de baryte	=	1913,760 —	45,073
1 at. de sel de baryte	=	4236,088 —	100,000

On l'obtient en dirigeant les vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un récipient sec, contenant de l'acide benzoïque et entouré d'eau froide. L'acide sulfurique, en se combinant avec l'acide benzoïque, forme une masse visqueuse, analogue à la térébenthine ; on la reprend par l'eau dès que l'aspect cristallin de l'acide benzoïque a disparu. Lorsque la liqueur acide a abandonné par le repos l'excès d'acide benzoïque, on la neutralise par du carbonate de baryte, et, après avoir évaporé le

mélange, on y ajoute de l'acide chlorhydrique. L'hyposulfobenzoate de baryte cristallise par le refroidissement. On le purifie par des cristallisations réitérées, après l'avoir traité par du charbon animal.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, incolores et transparents, solubles dans 20 parties d'eau froide et en plus grande proportion dans l'eau bouillante. Les cristaux contiennent 3 atomes = 9,6 pour cent d'eau de cristallisation, qu'ils abandonnent à 100°.

Hyposulfobenzoate de baryte neutre.

On se procure ce sel en faisant bouillir le sel acide avec du carbonate de baryte; il est plus soluble que le sel acide, ne s'obtient que difficilement en forme régulière, et supporte une température de 350° sans se décomposer.

Hyposulfobenzoate de plomb.

On traite le sel neutre précédent par de l'acétate de plomb; il faut toutefois que la dissolution soit bouillante et étendue. Le sel de plomb cristallise alors en aiguilles soyeuses, blanches, groupées ensemble sous forme d'étoiles, presque insolubles dans l'eau froide et assez solubles dans l'eau bouillante; elles contiennent 2 atomes d'eau de cristallisation.

Acide bromobenzoïque.

Formule de l'acide cristallisé : $C_{28} H_{18} Br_2 O_8 + 2\,aq.$

Acide bibasique, découvert par PÉLIGOT.

On l'obtient en introduisant un tube ouvert rempli de brome, dans un flacon renfermant du benzoate d'argent sec. En abandonnant le flacon à lui-même, après l'avoir bien bouché, le brome s'évapore à la température ordinaire, et est immédiatement absorbé par le benzoate d'argent; dès qu'il se manifeste des vapeurs rouges permanentes l'opération est terminée. Le produit, traité par l'éther, lui cède l'acide bromobenzoïque, en laissant du bromure d'argent. La solution éthérique dépose par l'évaporation un liquide oléagineux brunâtre qui ne tarde pas à devenir cristallin. L'acide bromobenzoïque ainsi obtenu, con-

tient toujours une petite quantité d'acide benzoïque et un corps huileux qui le colore. Pour l'obtenir parfaitement pur, on le sature par de la potasse, et après avoir décoloré la dissolution par le charbon animal, on la décompose par de l'acide nitrique, qui met l'acide pur en liberté.

Il cristallise confusément; il est incolore, fond à 100° et se sublime à 250°, en laissant un résidu de charbon. Il est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et se dissout dans l'éther et l'esprit de bois; il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse verte sur les bords. Une dissolution d'acide bromobenzoïque ne produit pas de précipité de bromure d'argent dans le nitrate d'argent.

Voici de quelle manière cet acide se produit : les vapeurs de brome décomposent l'acide benzoïque et l'oxide d'argent; 2 atomes d'oxigène de 2 atomes d'oxide d'argent se combinent avec les éléments de l'acide benzoïque et sont remplacés par du brome; 2 atomes d'acide benzoïque cèdent 1 équivalent d'hydrogène au brome pour former de l'acide hydrobromique, et se combinent avec 1 équivalent de brome.

$$(C_{28}\,H_{20}\,O_8 + 2\,Ag) + 4\,Br_2 = C_{28}\,H_{18}\,Br_2\,O_8 + 2\,Br_2\,Ag + Br_2\,H_2.$$

Quand on précipite l'acide bromobenzoïque de ses sels par un acide plus fort, il s'empare de 2 atomes d'eau.

Bromobenzoates.

L'acide bromobenzoïque se combine avec les alcalis, les terres alcalines, l'oxide de zinc, de cobalt, de nickel et d'argent, en donnant naissance à des sels solubles, en général cristallisables; les sels de plomb, de cuivre et de protoxide de mercure sont très peu solubles; celui de peroxide de fer est insoluble et présente les propriétés et l'aspect du benzoate de fer.

Benzole.

Formule : C H = $C_{12}\,H_{12}$ (MITSCHERLICH, PÉLIGOT).
Synonymes : *benzine, benzène, phène.*

Composition :

12 at. de carbone	= 917,220 —	92,45
12 at. d'hydrogène	= 74,877 —	7,55
1 at. de benzole	= 992,097 —	100,00

Faraday découvrit le premier la benzole dans les produits de la distillation des matières organiques; plus tard, Mitscherlich fit voir qu'elle est le principal produit de l'action de la chaleur sur un mélange d'acide benzoïque et d'hydrate de chaux.

On l'obtient en soumettant à la distillation sèche un mélange intime de 1 partie d'acide benzoïque cristallisé, avec 3 parties d'hydrate de chaux; le produit huileux est rectifié par une nouvelle distillation avec de l'eau, ou bien sur de la chaux vive.

La benzole est un liquide incolore, limpide, d'une odeur éthérée, particulière et agréable; elle bout à 86°. Sa pesanteur spécifique est 0,85; la densité de sa vapeur est 2,378; à 0°, elle se prend en une masse cristalline qui redevient liquide à 7°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et n'est pas altérée par les acides hydratés. D'après le poids de sa vapeur, elle contient 3 volumes d'hydrogène et 3 volumes de vapeur de carbone.

En enlevant à 1 atome d'acide benzoïque cristallisé les éléments de 2 atomes d'acide carbonique, il reste de la benzole.

$$C_{14}\,H_{12}\,O_4 - C_2\,O_4 = C_{12}\,H_{12}.$$

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE LA BENZOLE.

Sulfobenzide,

Formule : $C_{12}\,H_{10}\,S\,O_2$ (Mitscherlich).

Découverte par Mitscherlich.

Composition :

12 at. de carbone	= 917,220 —	66,42
10 at. d'hydrogène	= 62,397 —	4,52
1 at. de soufre	= 201,165 —	14,57
2 at. d'oxigène	= 200,000 —	14,49
1 at. de sulfobenzide	= 1380,782 —	100,00

On fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur la benzole; il se forme alors un liquide visqueux sans qu'on puisse observer des indices de véritable décomposition. Le mélange se dissout dans une petite quantité d'eau, et par une plus forte addition d'eau il s'en sépare de la sulfobenzide; le précipité se dissout dans l'éther et donne par l'évaporation spontanée la sulfobenzide cristallisée.

La sulfobenzide est incolore, sans odeur et parfaitement indifférente; elle fond à 100°, et à une température plus élevée, elle entre en ébullition et se sublime sans altération.

1 atome d'acide sulfurique anhydre et 1 atome de benzole se combinent en abandonnant 1 atome d'eau.

$$C_{12} H_{12} + S O_3 = C_{12} H_{10} S O_2 + H_2 O.$$

Acide hyposulfobenzidique.

Formule : $C_{12} H_{10} S_2 O_8 + aq.$

Synonymes : acide *sulfobenzidique*, acide *sulfobenzinique*, acide *benzosulfurique*.

Cet acide, découvert par Mitscherlich, reste dans la liqueur qui a déposé la sulfobenzide, après l'avoir traitée par un excès d'eau; il se produit en outre en dissolvant la benzole dans l'acide sulfurique hydraté, ou dans celui de Nordhausen.

Pour l'isoler, il faut décomposer l'hyposulfobenzidate de cuivre par l'hydrogène sulfuré.

C'est un liquide très acide, qui cristallise quand on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse et peut résister à une température de 200°.

On peut envisager cet acide comme une combinaison de sulfobenzide avec l'acide sulfurique hydraté. Cette manière de voir en explique facilement la formation.

Hyposulfobenzidate de baryte.

Pour obtenir ce sel, on verse de la benzole dans de l'acide sulfurique fumant, tant que ce dernier en dissout, en maintenant le vase dans l'eau froide. On étend d'eau la liqueur obtenue, et, après l'avoir filtrée pour en séparer la sulfobenzide, on la sature

par du carbonate de baryte. On sépare le sulfate de baryte formé, et l'évaporation fournit alors l'hyposulfobenzidate de baryte en croûtes cristallines.

Hyposulfobenzidate de cuivre.

Ce sel se prépare en décomposant le sel précédent par du sulfate de cuivre. Le sulfate de baryte se précipite, et la liqueur filtrée abandonne par l'évaporation de gros cristaux réguliers d'hyposulfobenzidate de cuivre.

Ce sel contient de l'eau de cristallisation qu'il perd à 170°; il peut être porté à 200° sans se décomposer.

Nitrobenzide.

Formule : $C_{12} H_{10} N_2 O_4$ (MITSCHERLICH).

La nitrobenzide a été découverte par MITSCHERLICH.

Composition :

12 at. de carbone	=	917,220	—	58,920
10 at. d'hydrogène	=	62,397	—	4,018
2 at. d'azote	=	177,040	—	11,370
4 at. d'oxigène	=	400,000	—	25,692
1 at. de nitrobenzide	=	1556,657	—	100,000

Pour l'obtenir, on verse de la benzole dans de l'acide nitrique fumant, à chaud, tant qu'il s'en dissout. En ajoutant de l'eau et laissant refroidir, la nitrobenzide tombe au fond du vase.

A 15°, la nitrobenzide est liquide, jaune, possède une saveur douce très prononcée et une odeur de cannelle; elle bout à 223°. Sa pesanteur spécifique est 1,209, celle de sa vapeur 4,294. A 3°, elle cristallise en aiguilles; elle est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool et l'éther. Les acides étendus la dissolvent également et l'abandonnent quand on y ajoute de l'eau. L'acide sulfurique concentré la décompose; les alcalis ne l'altèrent pas.

Azobenzide.

Formule : $C_{12} H_{10} N_2$.

La découverte de ce corps est due à MITSCHERLICH.

On distille une dissolution alcoolique de nitrobenzide avec de l'hydrate de potasse sec; l'alcool passe le premier, puis vient l'azobenzide que l'on recueille dans un récipient particulier.

L'azobenzide s'obtient en cristaux rouges, assez volumineux, fusibles à 65°; elle entre en ébullition à 193°.

La formation de ce corps n'est pas expliquée jusqu'à présent.

Chlorure de benzole.

Formule : $C_2 H_2 Cl_2$ ou bien $C_{12} H_{12} Cl_{12}$ (MITSCHERLICH).

Synonymes : *chlorure de benzine, hydrochlorate de chlorobenzine.*

Il a été découvert par MITSCHERLICH et PÉLIGOT.

Composition :

12 at. de carbone	=	917,220 —	25,14
12 at. d'hydrogène	=	74,877 —	2,06
12 at. de chlore	=	2655,900 —	72,78
1 at. de chlorure de benzole	=	3647,997 —	100,00

En exposant la benzole à l'action du chlore gazeux, sous l'influence directe des rayons du soleil, elle se prend en une masse cristalline de chlorure de benzole.

Ce dernier est incolore, cristallisable, fond à 132°, et entre en ébullition à 288° en se décomposant en partie. Il est soluble dans l'alcool et l'éther et cristallise facilement de sa dissolution éthérée.

Chlorobenzide.

Formule : $C_{12} H_6 Cl_6$ (MITSCHERLICH).

Synonyme : *chlorobenzine.*

Elle a été découverte par MITSCHERLICH.

Composition :

12 at. de carbone	=	917,220 —	40,18
6 at. d'hydrogène	=	37,438 —	1,64
6 at. de chlore	=	1327,950 —	58,18
1 at. de chlorobenzide	=	2282,608 —	100,00

On l'obtient en distillant du chlorure de benzole sur de l'hydrate de chaux.

C'est un liquide oléagineux, incolore, qui bout à 210°; sa pesanteur spécifique est 1,157, celle de sa vapeur 6,37.

Le brome forme avec la benzole des combinaisons analogues à celles du chlore.

Benzone.

Formule : $C_{13}\,H_{10}\,O$ (PÉLIGOT).

Elle a été découverte par PÉLIGOT et MITSCHERLICH; ce dernier l'a appelée carbobenzide.

Composition :

13 at. de carbone	=	993,655 —	85,95
10 at. d'hydrogène	=	62,397 —	5,40
1 at. d'oxigène	=	100,000 —	8,65
1 at. de benzone	=	1156,052 —	100,00

C'est un produit de la distillation du benzoate de chaux.

On chauffe ce produit au bain-marie d'abord, et ensuite à 200°, tant qu'il se dégage de la benzole. Le résidu donne par distillation de la benzone mêlée de quantités variables de naphtaline. En exposant la liqueur obtenue à un froid de — 20° la naphtaline se sépare, et la partie liquide qui reste est, d'après PÉLIGOT, de la benzone pure.

C'est un liquide oléagineux, visqueux, incolore ou légèrement jaunâtre et plus pesant que l'eau. Le chlore et l'acide sulfurique le décomposent; l'acide nitrique et l'hydrate de potasse ne l'altèrent pas.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE L'HYDRURE DE BENZOÏLE.

Hydrobenzamide.

Formule : $C_{42}\,H_{36}\,N_{4}$ (LAURENT).

Elle a été découverte par LAURENT.

En exposant à une température de 40° à 50° un mélange de 1 volume d'hydrure de benzoïle et 20 volumes d'ammoniaque

caustique concentrée, dans un vase hermétiquement fermé, il se forme au bout de quelques heures une masse cristalline, qu'on lave avec de l'éther froid; ce dernier ne dissout pas l'hydrobenzamide. En dissolvant le résidu dans de l'alcool et en évaporant à la température ordinaire, on obtient l'hydrobenzamide en cristaux réguliers.

Elle cristallise en octaèdres ou en prismes rhomboïdaux, incolores, inodores et insipides; ces cristaux entrent en fusion à 110°, brûlent avec une flamme fuligineuse, et se décomposent par la distillation sèche en laissant un résidu de charbon. Elle est insoluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. La dissolution alcoolique se décompose par l'ébullition en ammoniaque et hydrure de benzoïle. L'acide chlorhydrique la convertit rapidement, à l'aide d'une douce chaleur, en hydrure de benzoïle et sel ammoniac. L'action de l'hydrate de potasse est presque nulle.

A la longue, elle se décompose spontanément.

Sa formation s'explique facilement : 3 atomes d'hydrure de benzoïle se décomposent avec 2 équivalents d'ammoniaque en hydrobenzamide et eau.

$$3\,(C_{14}\,H_{12}\,O_2) + 2\,N_2\,H_6 = 6\,H_2\,O + C_{42}\,H_{36}\,N_4.$$

Lorsque, pour préparer l'hydrobenzamide, on se sert de l'huile d'amandes amères brute, telle que la livre le commerce, au lieu de l'hydrure de benzoïle pur, on obtient, d'après LAURENT (*Ann. de Phys. et de Chimie,* LXV, p. 180), une masse résineuse jaunâtre, formée d'un mélange d'*hydrobenzamide,* de *benzhydramide,* d'*azobenzoïle* et d'*azotide benzoïlique.*

Benzhydramide.

Elle a la même composition que l'hydrobenzamide (LAURENT).

On l'obtient en traitant par de l'éther bouillant la masse résineuse et cristalline dont il vient d'être question; l'hydrobenzamide et la benzhydramide se dissolvent; en continuant à faire bouillir le mélange, l'hydrobenzamide se décompose en ammoniaque et hydrure de benzoïle, et l'on obtient par le refroidissement des cristaux de benzhydramide mélangés d'azobenzoïle. On

reprend ensuite ces cristaux par l'alcool bouillant, l'azobenzoïle ne se dissout pas et la liqueur fournit la benzhydramide par le refroidissement. On purifie cette dernière par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

Elle cristallise en prismes droits à 4 ou à 6 pans; elle fond, quand on la chauffe, en un liquide transparent qui devient cristallin par le refroidissement; à une température plus élevée, elle se décompose et laisse un résidu charbonneux. Elle est inaltérable par l'acide chlorhydrique bouillant.

Les cristaux de benzhydramide sont ordinairement mélangés de cristaux qui ont une forme différente et paraissent provenir d'un corps étranger.

Azobenzoïle.

Formule : $C_{42} H_{30} N_4$ (LAURENT).

Le résidu que l'on obtient dans la préparation de la benzhydramide, contient de l'azobenzoïle et de l'azotide benzoïlique; quand on le traite par 100 parties d'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement l'azobenzoïle cristallisé.

La dissolution alcoolique l'abandonne sous la forme d'une poudre fine, blanche et cristalline, qui se décompose par la chaleur en laissant un résidu de charbon.

D'après sa composition, on peut le considérer comme étant formé de 3 atomes de benzoïle dont l'oxigène a été remplacé par l'azote de 4 atomes d'ammoniaque.

$$C_{42} H_{30} O_6 + N_4 H_{12} = C_{42} H_{30} N_4 + 6 H_2 O.$$

Azotide benzoïlique.

Formule : $C_{14} H_{10} N_2$ (LAURENT).

Dans la préparation de l'azobenzoïle, on obtient un résidu insoluble dans l'alcool bouillant : c'est l'azotide benzoïlique.

Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline, insipide, blanche, presque insoluble dans l'alcool, et se décomposant à une température élevée. Les alcalis le convertissent en un autre corps cristallin.

Benzimide.

Formule : $C_{28}\,H_{22}N_2\,O_4$ (LAURENT).

Elle a été découverte par LAURENT et constitue un des éléments de l'huile d'amandes amères brute.

Composition :

28 at. de carbone	=	2140,180 —	74,86
22 at. d'hydrogène	=	137,274 —	4,94
2 at. d'azote	=	177,040 —	7,00
4 at. d'oxigène	=	400,000 —	13,20
1 at. de benzimide	=	2854,494 —	100,00

La benzimide cristallise en lames ou en aiguilles blanches, très légères et d'un éclat nacré. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool bouillant, et un peu plus dans l'esprit de bois; elle fond à 167°, est très inflammable et brûle avec une flamme rouge fuligineuse. Elle se dissout, en se décomposant, dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique concentré; le dernier se colore en bleu indigo foncé et devient vert émeraude à l'air humide. D'après LAURENT, les produits de sa décomposition par les acides sont l'ammoniaque et l'acide benzoïque; cependant, les essais qu'il a faits pour reconnaître les caractères de ces produits ne sont pas décisifs, vu la petite quantité de matière qu'il avait à sa disposition. D'après sa formule, on peut la considérer comme du benzoate acide d'ammoniaque anhydre, moins 2 atomes d'eau, ce qui, du reste, est peu probable.

Quand on ajoute à un mélange intime de 3 volumes d'hydrure de benzoïle et 1 volume d'acide hydrocyanique très concentré une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse (4 vol.), le tout se prend peu à peu en une masse épaisse, formée en majeure partie d'une matière qui possède absolument les propriétés du corps que LAURENT a décrit sous le nom de benzimide, avec la différence toutefois que les acides la décomposent sans produire de l'acide benzoïque. On observe dans cette décomposition de l'hydrure de benzoïle et de l'ammoniaque.

COMBINAISONS ISOMÉRIQUES DU BENZOÏLE.

Benzoïne.

Formule : $C_{14} H_{12} O_2$ (W. et J. L.).

La benzoïne a été découverte par ROBIQUET et BOUTRON-CHARLARD.

Elle se forme, par la présence des alcalis, du sulfure de sodium et du cyanure de potassium, dans l'essence d'amandes amères, qui contient de l'acide cyanhydrique; dans l'hydrure de benzoïle pur, elle ne se produit pas.

Le résidu que l'on obtient en rectifiant l'essence d'amandes amères sur de la chaux et du chlorure de fer, est un mélange de benzoïne, de chaux et de protoxide de fer; en le traitant par l'acide chlorhydrique, la chaux et l'oxide de fer se dissolvent, il reste de la benzoïne que l'on purifie avec du charbon animal, après l'avoir dissoute dans l'alcool.

On l'obtient aussi, en exposant à la température de l'eau bouillante une dissolution d'essence brute dans de l'eau de chaux ou de baryte. Il est avantageux de placer le mélange dans un flacon qui bouche bien, et de le maintenir dans l'eau bouillante pendant plusieurs heures. La liqueur se remplit de petits flocons cristallins, que l'on purifie en les dissolvant dans l'alcool, à chaud; ce dernier l'abandonne par le refroidissement.

La meilleure méthode de préparation consiste à faire un mélange de volumes égaux d'essence d'amandes amères (ou d'hydrure de benzoïle, auquel on a préalablement ajouté de l'acide cyanhydrique) et d'une dissolution refroidie de potasse dans l'alcool. Le tout se prend en une masse cristalline qu'on purifie par des cristallisations réitérées dans l'alcool. On obtient un poids de benzoïne égal à celui de l'essence employée. Il faut avoir soin d'éviter un excès de potasse.

La benzoïne cristallise en prismes incolores et transparents, d'un grand éclat; elle n'a ni odeur, ni saveur; elle fond à 120° et distille à une température plus élevée sans se modifier; elle est très inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Elle est inso-

luble dans l'eau froide, s'y dissout en petite quantité à chaud, et est plus soluble dans l'alcool à chaud qu'à froid.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur violette; en élevant la température, le mélange devient brun, puis vert, et enfin toute la masse noircit en dégageant de l'acide sulfureux. Les dissolutions des alcalis dans l'eau ne la dissolvent pas.

En la faisant fondre avec de l'hydrate de potasse, on obtient du benzoate de potasse accompagné d'un dégagement d'hydrogène. Quand on la dissout dans une dissolution alcoolique de potasse, elle colore cette dernière en violet et se transforme par l'ébullition en acide benzilique. Sa vapeur, en traversant un tube de verre chauffé au rouge, se transforme en un corps oléagineux qui possède une odeur rappelant celle de l'essence d'amandes amères, et se convertit à l'air en acide benzoïque (hydrure de benzoïle).

Elle est décomposée par le brome. Le chlore lui enlève de l'hydrogène et la transforme en benzile.

Le rôle que joue l'acide cyanhydrique dans la formation de la benzoïne par la réaction des alcalis sur l'hydrure de benzoïle, est encore obscur; le fait est qu'on ne peut pas obtenir de benzoïne avec l'hydrure de benzoïle pur, et qu'elle se forme au bout de peu de temps, si l'on ajoute quelques gouttes d'acide cyanhydrique à une dissolution chaude d'hydrure de benzoïle dans l'eau de baryte. Après la séparation de la benzoïne on trouve dans la liqueur de l'ammoniaque, de l'acide benzoïque et des traces d'acide formobenzoïlique.

Le résidu de la distillation de l'essence d'amandes amères brute, sur la chaux et le chlorure de fer, contient fréquemment du benzile dont de nouvelles recherches pourront seules expliquer la formation.

Hydrobenzoïnamide.

Synonyme : *benzoïnamide.*

Ce corps a la même composition que l'hydrobenzamide (LAURENT).

Il s'obtient en exposant un mélange de benzoïne et d'ammoniaque liquide à une douce chaleur.

C'est une poudre blanche, sans odeur ni saveur; elle se laisse distiller sans décomposition.

Benzile.

Formule : $C_{14}\ H_{10}\ O_2$ (LAURENT).
Synonyme : *benzoïle.*
Découvert par LAURENT.
Composition :

14 at. de carbone	= 1070,090	—	80,31
10 at. d'hydrogène	= 62,397	—	4,68
2 at. d'oxigène	= 200,000	—	15,01
1 at. de benzile	= 1332,397	—	100,00

Pour l'obtenir, on fait passer un courant de chlore dans de la benzoïne fondue, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Après le refroidissement on dissout la masse cristalline dans de l'alcool bouillant qui, par le refroidissement, abandonne le benzile pur.

Il cristallise en prismes réguliers à 6 pans, à base rhombe, diaphanes et d'une couleur jaune de soufre; ils sont sans odeur ni saveur, fondent entre 90° et 92°, sont insolubles dans l'eau, et solubles dans l'alcool et l'éther. Le benzile a la dureté du sucre, et crie entre les dents; on peut le distiller sans altération; il s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme rouge fuligineuse. L'acide sulfurique concentré le dissout, et l'abandonne de nouveau quand on l'étend d'eau. Une solution aqueuse de potasse caustique est sans action sur lui, tandis qu'une solution alcoolique de potasse le dissout avec une teinte violette, en le convertissant en acide benzilique.

Acide benzilique.

Formule : $C_{28}\ H_{22}\ O_5 + aq.$ (J. L.).
La découverte de l'acide benzilique est due à J. L.
Pour le préparer, on ajoute à une dissolution bouillante de benzilate de potasse un excès d'acide chlorhydrique, et on laisse refroidir.

L'acide cristallise en rhomboèdres transparents, incolores et d'un grand éclat, ou en longues aiguilles prismatiques ; il est peu soluble à froid, se dissout plus facilement dans l'eau bouillante. Il fond à 120° et n'est pas volatil ; à une température plus élevée, on obtient un sublimé d'acide benzoïque accompagné de vapeurs violettes, et un résidu de charbon. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid en se colorant en cramoisi très vif.

En ajoutant à 2 atomes de benzile les éléments de 2 atomes d'eau, on a l'acide benzilique, dans lequel 1 des atomes d'eau doit être envisagé comme eau d'hydrate, puisqu'il peut être remplacé par des équivalents d'oxides métalliques. La petite quantité de matière résineuse, qui se produit simultanément avec l'acide benzilique, ne paraît être dans aucun rapport avec la formation de ce dernier.

Benzilate de potasse.

On l'obtient en traitant le benzile par une dissolution bouillante de potasse dans l'alcool ; la couleur violette qui se produit d'abord disparaît par l'ébullition ; il faut ajouter de temps en temps de petites portions de potasse tant que la liqueur se colore encore au moment qu'on l'introduit. Après avoir desséché au bain-marie le liquide obtenu, on traite le résidu salin par l'alcool bouillant, qui dissout le benzilate de potasse, en laissant le carbonate de potasse formé aux dépens de l'acide carbonique de l'air. La dissolution alcoolique est colorée ordinairement en brun ; par l'évaporation, elle donne des cristaux, qu'on décolore par le charbon animal.

Le benzilate de potasse cristallise en gros cristaux limpides, solubles dans l'eau et l'alcool. Sa dissolution aqueuse est décomposée par les acides, qui en précipitent l'acide benzilique. Le nitrate d'argent occasionne un précipité insoluble de benzilate d'argent, qui renferme 1 atome d'oxide d'argent pour 1 atome d'acide benzilique. En traitant la benzoïne de la même manière que le benzile, par une dissolution alcoolique de potasse, on obtient également du benzilate de potasse, à la formation duquel l'oxigène de l'air semble prendre part.

Azobenzoïde.

Formule : $C_{42} H_{33} N_{8}$?

En soumettant les amandes amères à une distillation per descensum, on obtient une huile qui, traitée par l'ammoniaque, fournit, d'après LAURENT, un corps brun, auquel l'éther enlève toutes les parties solubles en laissant l'azobenzoïde. C'est un corps blanc, pulvérulent, non cristallin, qui se décompose par la chaleur.

Cyanobenzile.

Nous donnons ce nom à une combinaison nouvelle qui se produit facilement en ajoutant à une dissolution alcoolique de benzile, un tiers de son volume d'acide cyanhydrique très concentré, et chauffant à un feu modéré. Le liquide dépose, après quelque temps, des cristaux transparents et volumineux, dérivés du rhomboèdre. La composition de cette matière n'est pas encore connue (VON ZININ).

COMBINAISONS APPARTENANT A LA SÉRIE DU BENZOÏLE.

Amygdaline.

Formule de la combinaison anhydre : $C_{40} H_{54} N_{2} O_{22}$.

40 at. de carbone	=	3057,40	—	52,98
54 at. d'hydrogène	=	336,94	—	5,84
2 at. d'azote	=	177,04	—	3,06
22 at. d'oxigène	=	2200,00	—	38,12
1 at. d'amygdaline	=	5771,38	—	100,00

La découverte de ce corps est due à ROBIQUET et BOUTRON-CHARLARD.

C'est un principe des amandes amères et des baies du laurier-cerise (WINCKLER).

Pour l'obtenir, on pile les amandes amères et on les presse fortement entre deux plaques de fer chaudes, pour en exprimer l'huile grasse ; on traite le son qui reste, par de l'alcool bouillant de 93 à 94 pour cent, en le renouvelant de temps en temps, puis

on distille l'extrait au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on étend d'eau le résidu en lui ajoutant un peu de levure, et on l'abandonne à lui-même dans un endroit chaud. Au bout de peu de temps la fermentation s'établit, et cesse bientôt après; on filtre alors la liqueur et on l'évapore de nouveau au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. En reprenant le sirop par de l'alcool de 94 pour cent, toute l'amygdaline se précipite sous la forme d'une poudre blanche et cristalline, que l'on presse entre des doubles de papier joseph, pour les purifier ensuite par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

Elle cristallise dans l'alcool, en paillettes soyeuses ou en aiguilles courtes, sans odeur, d'une saveur faible d'amandes amères; exposées à une température élevée, elles répandent une odeur de fleurs d'aubépine et laissent un charbon volumineux. A la température ordinaire, elle est à peine soluble dans l'alcool anhydre, l'alcool bouillant la dissout plus facilement. Les cristaux obtenus par le refroidissement contiennent de l'alcool, qu'ils perdent quand on les expose à l'air. Elle est très soluble dans l'eau, une dissolution saturée à 40° produit par le refroidissement de grands prismes transparents, d'un aspect soyeux et renfermant 6 atomes = 10,57 pour cent d'eau; séchés dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré, ils perdent 2 atomes = 3,52 pour cent d'eau.

Le chlore sec ne l'altère pas; exposée à l'action du chlore humide, elle se gonfle, et se convertit en une poudre blanche, insoluble dans l'eau et l'alcool, qui n'a pas été examinée.

En soumettant l'amygdaline à la distillation avec de l'acide nitrique étendu, ou bien avec un mélange de peroxide de manganèse et d'acide sulfurique, elle produit de l'ammoniaque, de l'hydrure de benzoïle, de l'acide benzoïque, de l'acide formique et de l'acide carbonique.

Les alcalis caustiques la transforment en ammoniaque qui se dégage, et en amygdalates alcalins; le permanganate de potasse, en la décomposant, donne naissance à du cyanate et à du benzoate de potasse.

Les amandes amères contiennent l'amygdaline toute formée, et l'alcool la dissout en même temps qu'une certaine quantité de

sucre ; ce dernier empêche la cristallisation de l'amygdaline et doit être enlevé par la fermentation. Les amandes amères fournissent 3 à 4 pour cent d'amygdaline.

Acide amygdalique.

Formule : $C_{40}\ H_{52}\ O_{24} + aq.$

Il a été découvert par WOEHLER et J. L.

Pour le préparer, on dissout l'amygdaline dans de l'eau de baryte, en maintenant le mélange en ébullition tant qu'il se dégage de l'ammoniaque ; après avoir éloigné la baryte par l'acide sulfurique, on évapore la liqueur au bain-marie.

On obtient l'acide amygdalique sous la forme d'une masse incolore, transparente et amorphe ; il a une saveur acide très agréable, ne se dissout ni dans l'alcool ni l'éther, et se liquéfie à l'air humide.

L'acide nitrique, ou le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique le transforment en hydrure de benzoïle, acide formique et acide carbonique ; ces trois produits se dégagent à l'état de gaz.

Les amygdalates ont été peu étudiés jusqu'à présent ; ils sont en général tous solubles, à l'exception d'un sel de plomb basique. Dans l'amygdalate de baryte sec, l'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par 1 atome de baryte.

APPENDICE AUX COMBINAISONS DE BENZOÏLE.

Dissolution aqueuse d'hydrure de benzoïle contenant de l'acide cyanhydrique. — Eau d'amandes amères.

D'après GEIGER, on exprime 2 livres d'amandes amères entre deux plaques de fer chaudes, pour séparer l'huile grasse ; le tourteau restant est introduit dans un appareil distillatoire avec une quantité d'eau froide suffisante pour en faire une bouillie liquide. Après avoir fait digérer le mélange dans l'alambic pendant douze heures, on le soumet à la distillation. Pour l'empêcher de brûler, il est bon de distiller à la vapeur, ou bien, dans un bain de chlorure de calcium. On ne recueille que les deux premières livres qui passent à la distillation.

L'eau d'amandes amères est un liquide laiteux qui possède à un haut degré l'odeur et la saveur de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères. Souvent elle abandonne par le repos une certaine quantité d'essence d'amandes amères contenant de l'acide cyanhydrique. Au bout de vingt-quatre heures, elle devient parfaitement claire, et se trouble de nouveau quand on la conserve dans des flacons qui contiennent de l'air. Récemment préparée, elle renferme pour 1 once 1 et $^1/_{14}$ de grain d'acide cyanhydrique anhydre; cette quantité diminue très vite à la longue. Cette eau présente la particularité que la présence de l'acide cyanhydrique n'y est pas décelée par le nitrate d'argent; pour obtenir un précipité de cyanure d'argent, il faut la traiter par un mélange de nitrate d'argent et d'ammoniaque, et neutraliser l'ammoniaque par l'acide nitrique, au bout d'un certain temps. Une dissolution d'hydrure de benzoïle pur, à laquelle on ajoute de l'acide cyanhydrique, présente les mêmes caractères. Quand on évapore un mélange d'eau d'amandes amères et d'acide chlorhydrique, on obtient un résidu composé de sel ammoniac et d'acide formobenzoïlique.

Cette eau agit comme poison et sert en médecine.

Eau de laurier-cerise.

On l'obtient en distillant avec de l'eau 2 parties de feuilles fraîches de prunus lauro-cerasus, dont on recueille les 3 premières portions. Cette eau possède les mêmes propriétés que celle dont nous venons de parler, et sert au même usage.

Dans la plupart des pharmacopées, on recommande d'ajouter avant la distillation une certaine quantité d'alcool; ceci est entièrement inutile et même désavantageux. Une petite quantité d'alcool, ajoutée à l'eau distillée, l'empêche, il est vrai, de se troubler, mais la rend facilement acide au bout de quelque temps.

Formation de l'hydrure de benzoïle par les amandes amères.

Le blanc des amandes amères et des amandes douces consiste

en grande partie en une matière qui se distingue par la singulière décomposition qu'elle éprouve en présence de l'eau et de l'amygdaline. WOEHLER et J. L. l'ont désignée sous le nom d'*émulsine*; ROBIQUET l'a isolée et appelée *synaptase*. Elle est soluble dans l'eau, et est précipitée de cette dissolution par l'alcool, en flocons qui se redissolvent dans un excès d'eau. Ni les acides, ni l'acétate de plomb ne produisent de précipité dans sa dissolution. A 60°, elle se coagule comme le blanc d'œuf; elle contient de l'azote, et est décomposée par les alcalis bouillants, en produisant de l'ammoniaque et un nouvel acide.

En mélangeant une dissolution de 10 parties d'amygdaline dans 100 parties d'eau, avec une dissolution de 1 partie de synaptase dans 10 parties d'eau, une décomposition particulière a lieu immédiatement. Le mélange devient opalin sans perdre sa transparence; il prend l'odeur des amandes amères, et donne, par la distillation, de l'acide cyanhydrique et de l'hydrure de benzoïle mêlés aux vapeurs d'eau. Le résidu est troublé par la synaptase coagulée, et, en continuant l'évaporation, on obtient une liqueur très douce qui contient du sucre cristallisable. Après avoir détruit le sucre par la fermentation, il reste un acide fixe dans le résidu. La quantité de sucre que l'on obtient est plus considérable que celle que les éléments de l'amygdaline peuvent produire; il paraîtrait d'après cela que les éléments de la synaptase jouent un grand rôle dans sa formation.

La décomposition n'est complète que lorsqu'on dissout l'amygdaline et la synaptase dans des quantités d'eau convenables; si elles ne suffisent pas pour dissoudre l'hydrure de benzoïle mis en liberté, il reste une quantité correspondante d'amygdaline non décomposée. La synaptase coagulée n'exerce aucune action sensible sur l'amygdaline.

Ces faits expliquent une série de phénomènes que l'on connaît depuis longtemps.

Les amandes amères fraîches contiennent de l'émulsine, de l'amygdaline et de l'huile grasse, sous une forme telle que les deux premières ne peuvent réagir l'une sur l'autre; en enlevant l'eau par la dessiccation, on rend toute réaction de ce genre impossible. En exprimant les amandes, on leur

enlève l'huile grasse, et, en traitant le tourteau par l'alcool bouillant, l'amygdaline se dissout tandis que la synaptase se coagule.

En humectant le son des amandes amères avec un peu d'eau, la réaction en question s'opère immédiatement, et l'on remarque l'odeur et le goût de l'acide cyanhydrique et de l'hydrure de benzoïle; en en faisant une bouillie bien liquide, une partie de l'amygdaline ne se décompose pas, et on peut, au moyen de l'alcool, la séparer des autres matières insolubles. L'alcool dissout l'amygdaline et l'abandonne par l'évaporation. Quand la quantité d'eau est suffisante, on ne trouve plus d'amygdaline libre au bout de quelque temps.

Lorsqu'on jette le son d'amandes amères dans de l'eau bouillante, on enlève à la synaptase sa propriété décomposante, et l'on n'obtient, par la distillation, ni acide cyanhydrique ni hydrure de benzoïle.

Pour préparer l'essence d'amandes amères ou l'eau distillée, qu'on emploie en médecine, il faut donc, d'après ce que nous venons de dire, faire un mélange de 1 partie de son et de 20 parties d'eau tiède, et l'abandonner 24 heures à lui-même, avant de le soumettre à la distillation.

100 parties d'amygdaline produisent 47 parties d'essence d'amandes amères brute; ces 47 parties contiennent 5,9 parties d'acide cyanhydrique libre. En dissolvant 17 gros d'amygdaline dans 1 once de lait d'amandes douces, on obtient une liqueur qui contient 1 gros d'acide cyanhydrique et qui a été proposée comme médicament. Mais comme l'hydrure de benzoïle et l'acide cyanhydrique se modifient si facilement en présence de l'eau et de l'air, soit en se décomposant, soit en formant de nouvelles combinaisons, les propriétés de l'eau distillée d'amandes amères doivent nécessairement varier suivant le temps qu'elle est préparée. Les feuilles du laurier-cerise contiennent de l'amygdaline et une autre substance qui paraît agir sur elle lorsqu'on la distille avec de l'eau, d'une manière analogue à la synaptase; car l'eau de laurier-cerise, obtenue par distillation, contient les mêmes éléments que l'eau d'amandes amères préparée de la même manière.

1 atome d'amygdaline renferme les éléments de :

1 équiv. d'acide prussique	C_2	H_2	N_2	
2 équiv. d'hydrure de benzoïle	C_{28}	H_{24}		O_4
1 at. de sucre	C_6	H_{10}		O_5
2 équiv. d'acide formique	C_4	H_4		O_6
7 at. d'eau		H_{14}		O_7
1 at. d'amygdaline	C_{40}	H_{54}	N_2	O_{22}

1 atome d'acide amygdalique renferme les éléments de :

3 équiv. d'acide formique	C_6	H_6	O_9
2 équiv. d'hydrure de benzoïle	C_{28}	H_{24}	O_4
1 at. de sucre	C_6	H_{10}	O_5
6 at. d'eau		H_{12}	O_6
1 at. d'acide amygdalique	C_{40}	H_{52}	O_{24}

Robiquet publia dernièrement (*Journal de Pharmacie,* 1838, pag. 328) un procédé pour extraire la synaptase des amandes douces. Après avoir exprimé toute l'huile grasse des amandes, il les mêle intimement avec le double de leur poids d'eau, les fait macérer ainsi pendant deux heures, et les soumet ensuite à une pression toujours croissante. La liqueur filtrée est traitée par l'acide acétique tant qu'il se forme un précipité blanc épais d'albumine végétale ; on ajoute après cela de l'acétate de plomb pour précipiter la gomme, et l'on a ainsi une liqueur qui renferme de l'acide acétique libre, de l'acétate de plomb, du sucre et de la synaptase. On sépare d'abord le plomb par l'hydrogène sulfuré et ensuite la synaptase par l'alcool ; le sucre et l'acide acétique libre restent en dissolution. Le précipité de synaptase obtenu doit être lavé à l'alcool, et séché dans le vide sur l'acide sulfurique.

La synaptase sèche est une masse d'un blanc jaunâtre, cornée, dure, friable, opaque et poreuse ; elle est très soluble dans l'eau froide. Cette dissolution ne peut pas se conserver ; au bout de peu de temps elle se trouble, il se forme un précipité blanc, et elle prend une odeur de moisi. Dans une dissolution récemment préparée, l'iode produit une couleur rose très prononcée sans

donner de précipité. La composition de cette substance est encore inconnue.

En traitant une émulsion d'amandes douces par de l'éther, pour lui enlever toute l'huile grasse, on obtient un liquide transparent sirupeux, qui produit avec l'alcool un précipité blanc abondant. Ce précipité présente, à l'état sec, une masse demi-transparente et cornée que WOEHLER et J. L. ont appelée *émulsine,* mais qui paraît renfermer de l'albumine végétale.

RICHARDSON et THOMSON l'ont analysé et y ont trouvé dans deux analyses :

Carbone	49,025	—	48,555
Hydrogène	7,788	—	7,677
Oxigène	24,277	—	25,026
Azote	18,910	—	18,742
	100,000	—	100,000

L'émulsine dégage de l'ammoniaque en abondance quand on la traite par une dissolution bouillante de baryte ou d'alcalis caustiques.

Théorie sur la composition des dérivés du benzoïle.

Le point de vue sous lequel on a envisagé précédemment les combinaisons de benzoïle, les fait placer naturellement à côté des composés formés par les radicaux simples ; cependant, par suite de la constitution complexe du benzoïle, ils présentent certaines modifications dont il faut nécessairement tenir compte. Du reste, l'hydrure de benzoïle peut aussi être considéré, d'après M. DUMAS, comme une combinaison de 2 atomes d'acide benzoïque, avec un carbure d'hydrogène dont la composition serait exprimée par la formule $C_{14}\ H_{10} + 6\ H$; le radical de l'acide benzoïque serait, d'après cela, un carbure d'hydrogène de la composition $C_{14}\ H_{10}$; l'acide benzoïque en serait l'oxide supérieur $C_{14}\ H_{10} + O_3$, et l'hydrure de benzoïle contiendrait l'hydrure correspondant à cet oxide. Le chlorure de benzoïle serait une combinaison de 2 atomes d'acide benzoïque avec le chlorure correspondant de ce radical, d'après la formule : $2\ C_{14}\ H_{10}\ O_3 + C_{14}\ H_{10}\ Cl_6$. La chimie inorganique nous offre des combinai-

sons analogues dans le chromate de chlorure de chrome et le molybdate de chlorure de molybdène. Cependant, d'après cette théorie, il est difficile de se rendre compte de la formation de l'hydrobenzamide, de la benzamide et de plusieurs autres combinaisons.

MITSCHERLICH considère l'acide benzoïque sublimé, comme un acide anhydre composé de 2 atomes d'acide carbonique et de 1 atome de benzole ($C_{12}\ H_{12}$); en présence d'une base, 2 atomes d'hydrogène de la benzole se combineraient avec 1 atome d'oxigène de l'acide carbonique pour former de l'eau. Un benzoate anhydre contiendrait de la benzide ($C_{12}\ H_{10}$) et de l'acide oxalique anhydre ($C_2\ O_3$).

Pour le moment, nous manquons de preuves suffisantes pour pouvoir donner la préférence à l'une ou à l'autre de ces opinions.

CINNAMYLE.

Le cinnamyle est le radical hypothétique de l'essence de cannelle et de l'acide cinnamique. Son symbole est *Ci*.

Les recherches de DUMAS et PÉLIGOT ont conduit à la formule $C_{18}\ H_{16}\ O_2 = 1$ équivalent pour l'essence de cannelle de Ceylan; celle-ci passe à l'état d'acide cinnamique en absorbant 2 atomes d'oxigène de l'air.

L'essence de cannelle se combine avec l'acide nitrique, et donne naissance à un composé qui cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, contenant atomes égaux d'essence de cannelle, d'acide nitrique et d'eau. La combinaison avec l'acide chlorhydrique est une masse solide et verte renfermant aussi équivalents égaux d'essence de cannelle et d'acide chlorhydrique; celle avec l'ammoniaque est une masse pulvérulente formée de 1 équivalent d'ammoniaque ($N_2\ H_6$) et de 1 équivalent d'essence de cannelle.

Le chlore gazeux décompose l'essence de cannelle, en donnant naissance à un composé liquide et à un composé solide; la formule de ce dernier est : $C_{18}\ H_8\ Cl_8\ O_2$, par conséquent, la moitié de l'hydrogène de l'essence y est remplacée par l'équivalent de chlore. Ces propriétés semblent rapprocher ces combinaisons de celles du benzoïle; cependant, il y a encore de grandes diffé-

rences à cet égard. On peut se les expliquer en considérant, d'après les recherches de BLANCHET et SELL, que l'essence de cannelle se compose de deux essences différentes, dont l'une est plus pesante que l'eau, et l'autre plus légère. La pesanteur spécifique de l'essence pesante à 25° est 1,008, et son point d'ébullition à 220°.

En traitant l'essence du commerce par de l'eau de baryte, on obtient une combinaison saline de l'essence pesante, dont on peut séparer l'essence par des acides. L'essence légère s'obtient en distillant le mélange de l'essence du commerce avec l'eau de baryte.

Des recherches postérieures, dues à MULDER, le conduisirent à la formule $C_{20}\ H_{22}\ O_2$ pour l'essence de cannelle tirée de la cannelle de Ceylan, celle de Java ou de Chine, et des fleurs ou de l'écorce du cassier.

La combinaison avec l'acide chlorhydrique contient 1 équivalent de ce dernier; le composé ammoniacal renferme également 1 équivalent d'ammoniaque. L'essence des fleurs de cassier ne se combine qu'avec $^1/_2$ équivalent d'ammoniaque.

Sous l'influence de l'oxigène de l'air, l'essence produit de l'acide cinnamique, deux résines différentes et une huile nouvelle qui possède la composition de celle que DUMAS et PÉLIGOT ont analysée. Il paraît, d'après cela, que ces chimistes, dont l'exactitude est reconnue, ont soumis à leurs analyses une essence qui avait subi une altération par l'oxigène de l'air. Les deux résines sont formées, l'une de $C_{15}\ H_{15}\ O_2$, l'autre de $C_{12}\ H_{10}\ O$. 3 atomes d'essence $C_{60}\ H_{66}\ O_6$ peuvent fournir par l'influence de 8 atomes d'oxigène : 1 atome d'acide cinnamique $C_{18}\ H_{16}\ O_4 + C_{12}\ H_{10}\ O + C_{30}\ H_{30}\ O_4 + H_{10}\ O_5$. L'acide sulfurique décompose l'essence de cannelle en deux résines $C_{30}\ H_{30}\ O$ et $C_{30}\ H_{30}\ O_2$, ce qui donne $3\ (C_{20}\ H_{22}\ O_2) - 3\ H_2\ O$. Il ne se forme point d'autre produit. L'acide chlorhydrique la décompose en deux résines et un corps huileux qui n'a pas été examiné; les deux résines présentent les formules $C_{20}\ H_{16}\ O$ et $C_{14}\ H_{12}\ O$.

Le corps cristallin, que l'on obtient par l'action de l'acide nitrique sur l'essence, possède exactement la composition trouvée par DUMAS et PÉLIGOT, savoir : $C_{18}\ H_{16}\ O_2 + N_2\ O_5$. L'acide

nitroso-nitrique convertit l'essence en une résine C_{18} H_{14} O_8. Tous ces résultats de MULDER sont tirés d'une correspondance inédite.

L'analyse de BLANCHET de l'essence de cannelle, l'a conduit à un résultat presque identique avec celui de MULDER. Un fait qui paraît donc bien établi d'après DUMAS, c'est la composition de l'essence C_{18} H_{16} O_2, qui forme avec l'acide nitrique la combinaison cristalline dont il a été question plus haut.

Essence de cannelle.

On obtient cette essence en distillant avec de l'eau l'écorce du *laurus cinnamomum*, ou les fleurs et l'écorce du cassier.

Elle est jaune, plus pesante que l'eau, son odeur rappelle celle de la cannelle et de l'écorce du cassier, sa saveur est douceâtre et brûlante. Elle se solidifie à — 5° et abandonne des cristaux à — 20°; à l'air elle devient brune en se transformant en acide cinnamique. Elle se dissout en petite quantité dans l'eau et donne une dissolution qui produit avec l'iode et l'iodure de potassium des cristaux rouge brun, d'un éclat métallique et renfermant, d'après APJOHN, J_2 K_2 + 6 J_2 Ci H_2. Ces cristaux se forment, d'après APJOHN, en exposant à 0° un mélange d'une livre d'eau de cannelle avec une dissolution de 240 grains d'iodure de potassium et 10 grains d'iode dans la plus petite quantité d'eau possible.

D'après MULDER, l'essence de cannelle se dissout facilement et sans résidu dans une solution de potasse; cette dissolution, soumise à la distillation, produit une essence plus légère que l'eau qui passe avec les vapeurs d'eau, et qui est composée de C_{18} H_{20} O_2; le résidu contient du cinnamate de potasse et une matière noire. D'après DUMAS et MULDER, l'essence de cannelle dégage de l'hydrogène quand on la chauffe avec de l'hydrate de potasse sec.

Toutes ces décompositions ne sont pas encore expliquées. A froid, l'acide nitrique la transforme en partie ou complétement en une masse cristalline; en opérant à chaud, on observe l'odeur de l'hydrure de benzoïle et le résidu contient de l'acide benzoïque.

Les hypochlorites alcalins convertissent également l'essence de cannelle en acide benzoïque. Un courant d'ammoniaque gazeuse solidifie l'essence au bout de peu de temps, et fait naître une foule de produits différents, dont l'un est soluble dans l'alcool et l'éther et cristallise en aiguilles soyeuses, fines et agglomérées; la composition en est inconnue.

Acide cinnamique.

Formule : $C_{18} H_{14} O_3 + aq. = Ci\,O + aq.$ (DUMAS et PÉLIGOT, MULDER).

D'après les analyses de DUMAS et PÉLIGOT qui l'ont découvert, il renferme :

18 at. de carbone	=	1375,830 —	73,35
14 at. d'hydrogène	=	87,356 —	5,32
3 at. d'oxigène	=	300,000 —	21,33
1 at. d'acide anhydre	=	1763,186 —	100,00
1 at. d'eau	=	112,479	
1 at. d'acide cristallisé	=	1875,665	

Il se forme en exposant l'essence de cannelle à l'air, ou en traitant l'huile de baume du Pérou par une solution de potasse.

Pour se le procurer, on dissout l'huile du Pérou dans une solution alcoolique de potasse, on évapore à siccité, et après avoir repris le résidu de cinnamate de potasse par l'eau bouillante, on précipite l'acide cinnamique par un excès d'acide chlorhydrique. L'acide cinnamique cristallise par le refroidissement; on n'a plus qu'à le purifier par de nouvelles cristallisations.

Il cristallise en houppes allongées, incolores et transparentes, d'une saveur aromatique et très âcre. Il est moins soluble dans l'eau que l'acide benzoïque, tant à froid qu'à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther; dans l'alcool il cristallise en gros prismes rhomboïdaux, durs et très friables; il fond à 129° et entre en ébullition à 290° où il distille sous la forme d'une huile pesante, qui se prend en une masse cristalline dans le col de la cornue. A une température plus basse, il se laisse sublimer.

L'acide nitrique le transforme en hydrure de benzoïle et en un acide cristallisable dont la composition se rapproche beaucoup de celle de l'acide benzoïque. Cet acide se distingue particulièrement de l'acide benzoïque par la forme de ses sels qui est complétement différente de celle des benzoates. D'après les analyses de PLANTAMOUR, sa formule est $C_{18} H_{10} O_5$.

Cette décomposition n'est pas encore expliquée.

Cinnamates.

Les sels que l'acide cinnamique forme en se combinant avec les oxides métalliques, possèdent une grande analogie avec les benzoates. L'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par 1 équivalent d'oxide. Le cinnamate d'argent s'obtient en mélangeant un cinnamate alcalin neutre avec du nitrate d'argent. Le précipité blanc floconneux et non cristallin qui se forme, devient noir dans l'eau bouillante, et laisse par la calcination 42,3 pour cent d'argent métallique.

Hydrure de cinnamyle.

Formule : $C_{18} H_{16} O_2 = Ci\, H_2$ (DUMAS et PÉLIGOT, MULDER).

DUMAS et PÉLIGOT, qui ont découvert ce corps, y ont trouvé :

18 at. de carbone	=	1375,830 —	82,18
16 at. d'hydrogène	=	99,836 —	5,96
2 at. d'oxigène	=	200,000 —	11,86
1 at. d'hydr. de cinnamyle	=	1675,666 —	100,00

On l'obtient en ajoutant de l'eau au nitrate d'hydrure de cinnamyle ; l'acide nitrique se combine avec l'eau, et l'hydrure est mis en liberté. C'est un liquide oléagineux, qui redevient complétement solide en le traitant de nouveau par l'acide nitrique.

Nitrate d'hydrure de cinnamyle.

Formule : $C_{18} H_{16} O_2 + N_2 O_5 + aq.$ (DUMAS et PÉLIGOT, MULDER).

Il a été découvert par DUMAS et PÉLIGOT, et renferme d'après leurs analyses :

18 at. de carbone	=	1375,830 —	55,81
18 at. d'hydrogène	=	112,315 —	4,66
2 at. d'azote	=	177,040 —	7,18
8 at. d'oxigène	=	800,000 —	32,45
1 at. de nitrate d'hydrure de cinnam.	=	2465,185 —	100,00

Cette combinaison se produit en traitant l'essence de cannelle de Chine par l'acide nitrique concentré et incolore. Les essences que l'on trouve dans le commerce possèdent à un degré très différent la propriété de former ce composé cristallin avec l'acide nitrique.

L'essence tirée de la cannelle de Ceylan se solidifie entièrement, tandis que les autres restent en partie liquides.

Les premiers cristaux que l'on obtient sont lamelleux et souillés d'une matière visqueuse et grasse au toucher ; on les presse entre des doubles de papier joseph, et on les dissout ensuite dans de l'alcool chaud jusqu'à saturation ; par le refroidissement, l'alcool abandonne le nitrate d'hydrure de cinnamyle en longs prismes rhomboïdaux obliques, parfaitement purs et incolores.

Ce composé s'altère au bout de peu de temps, en dégageant de l'acide nitreux et de l'hydrure de benzoïle ; on peut hâter cette décomposition en chauffant légèrement.

L'eau les convertit immédiatement en hydrure de cinnamyle et en acide nitrique.

Essence de cannelle chlorée.

Formule : $C_{18} H_8 Cl_8 O_2$ (DUMAS et PÉLIGOT).

Le chlore, en agissant sur l'essence de cannelle, produit plusieurs corps différents ; il se développe beaucoup de chaleur et de l'acide chlorhydrique, et l'essence devient brune, puis incolore et s'épaissit enfin. En distillant l'essence dans un courant de chlore, la première portion qui distille est incolore, très fluide, et produit immédiatement une masse cristalline et soluble dans l'eau, quand on la met en contact avec une solution de potasse caus-

tique. Avec l'acide sulfurique, il n'y a au premier moment aucune réaction; mais en abandonnant le mélange à lui-même, il se prend au bout d'un certain temps en une masse cristalline qui paraît être de l'acide benzoïque. La seconde portion qui passe est une huile brune qui possède à un degré inférieur les propriétés précédentes; avec la potasse aqueuse, elle donne un corps chloré, d'une consistance oléagineuse. En exposant les produits de cette distillation à l'action prolongée du chlore, à une température plus élevée, on obtient un résidu noir et charbonneux, et un composé volatil, solide, cristallin et incolore à la température ordinaire, qui entre en fusion à une douce chaleur et se sublime sans résidu. Il n'est altéré ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'ammoniaque gazeuse.

Dumas et Péligot, qui ont découvert ce corps, l'ont appelé *chlorocinnose*.

APPENDICE AUX COMBINAISONS DE CINNAMYLE.

Huile de baume du Pérou.

Le baume du Pérou et l'huile qu'on en extrait renferment des combinaisons qui appartiennent à la série du cinnamyle. Stoltz et Wernher remarquèrent qu'en traitant 2 volumes de baume par 3 volumes d'une solution de potasse caustique d'une pesanteur spécifique de 1,3, on obtient un mélange liquide, qui se sépare bientôt après en deux couches distinctes; la couche supérieure est une huile brun jaunâtre (huile de baume du Pérou), et la couche inférieure est un liquide sirupeux noir, soluble dans l'eau, et contenant toute la potasse employée. L'huile s'obtient parfaitement pure en la soumettant à la distillation, il ne reste qu'un faible résidu charbonneux. Cette huile, que Frémy appelle *cinnaméine*, est incolore, et ressemble beaucoup aux huiles grasses, car d'après ses recherches et celles de Plantamour, elle se transforme, quand on la fait bouillir avec des alcalis, en un acide qui reste combiné et un corps indifférent que Frémy appelle *péruvine*; cette transformation a beaucoup d'analogie avec la réaction qui s'opère dans la saponification des graisses. L'acide qui reste combiné à l'alcali, est l'acide cinnamique.

En traitant la cinnaméine par une solution alcoolique de potasse, elle se prend en une masse micacée de cinnamate de potasse.

Si l'on expose le mélange dans une cornue à une chaleur modérée, l'alcool s'échappe d'abord, et en continuant à distiller en ajoutant de l'eau au résidu, on obtient une huile blanche plus pesante que l'eau, qui possède la même composition et les propriétés du cinnamate d'oxide d'éthyle (éther cinnamique). La formation de l'éther cinnamique dans cette circonstance est très remarquable.

Le dernier produit de la distillation est la péruvine.

La péruvine est un liquide oléagineux, incolore, plus léger que l'eau et très réfringent. Sa composition est exprimée par la formule $C_{18}\ H_{24}\ O_2$; elle renferme :

C	79,5
N	9,5
H	11,0
	100,0

La cinnaméine éprouve une décomposition différente, quand on la traite par de l'hydrate de potasse sec; il se dégage de l'hydrogène pur et il se forme comme précédemment du cinnamate de potasse. En exposant la cinnaméine à une température de — 3° elle dépose des cristaux neutres, solubles dans l'alcool et l'éther.

Ils renferment :

C	82,1
H	5,9
O	12,0
	100,0

Ces nombres correspondent à la formule : $C_{18}\ H_{16}\ O_2$.

Elle est exactement la même que celle de l'hydrure de cinnamyle; ce serait donc un corps analogue à la benzoïne.

L'acide sulfurique concentré convertit la cinnaméine en un corps brun et résineux, que l'on peut considérer comme une combinaison de cinnaméine avec 7 atomes d'eau.

Le chlore transforme la cinnaméine en chlorure de benzoïle et un liquide oléagineux non chloré, dont on ne peut pas le purifier.

D'après Frémy, le baume de Tolu renferme les mêmes combinaisons que celui du Pérou. Toutes ces matières, ainsi que le produits de leur décomposition, réclament encore de nouvelles recherches.

L'huile de baume du Pérou renferme, d'après Richter, deux huiles différentes que l'on peut séparer en l'agitant avec 2 parties d'alcool de 75 pour cent. Ce chimiste appelle l'huile soluble *myriospermine,* et l'huile insoluble *myroxiline.*

Myroxiline.

La myroxiline s'obtient, d'après Richter, en dissolvant dans l'alcool absolu l'huile privée de myriospermine, et exposant la dissolution à la température de la glace fondante, où il se sépare encore une petite quantité d'huile brune. La liqueur surnageante est traitée par l'eau et abandonnée à l'évaporation spontanée, à une température de 6°. La myroxiline se dépose au bout d'un certain temps, en rosettes agglomérées, d'un aspect gras. Sa pesanteur spécifique est de 1,111; traitée par une dissolution de potasse caustique, elle se convertit en acide cinnamique et un corps résineux.

Myriospermine.

On l'obtient en évaporant la solution alcoolique qui la contient; elle se dépose alors sous la forme d'une huile presque incolore, très réfringente et d'une pesanteur spécifique de 1,090. Elle cristallise en aiguilles fines quand on expose à — 10° ou — 16° une dissolution concentrée de cette huile dans de l'alcool de 75 pour cent. Ces cristaux contiennent de l'alcool. En traitant cette huile par une solution alcoolique de potasse, il se produit, d'après Richter, un acide qui diffère de l'acide cinnamique par sa capacité de saturation, et qu'il appelle *acide myriospermique.* Son poids atomique, déduit du sel d'argent, est de 1553,85 (Richter, dans le journal d'Erdmann, t. 13, p. 175).

SALICYLE.

PIRIA a désigné sous le nom d'hydrure de salicyle un acide particulier, qui s'obtient en décomposant la salicine par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Cette découverte se fit dans le laboratoire de DUMAS, et les propriétés inattendues du nouveau corps en accrurent d'autant plus l'intérêt, que ce chimiste en sut prévoir l'identité avec un des principes de l'huile essentielle extraite, par PAGENSTECHER, des fleurs de reine des prés (*spiræa ulmaria*), et décrite par LOEWIG sous le nom d'acide spiroïlhydrique. L'identité de ces deux substances fut enfin mise hors de doute par les analyses très exactes d'ETTLING.

La composition de l'acide oléagineux, que l'on retire de la salicine ou de l'essence de reine des prés, est exactement la même que celle de l'acide benzoïque cristallisé (PIRIA et ETTLING).

Les sels que cet acide forme avec les bases possèdent la même composition que les benzoates correspondants; mais leurs propriétés sont tellement différentes, qu'on ne saurait les confondre avec eux.

La réaction que le chlore et les alcalis caustiques exercent sur cet acide, conduisit DUMAS à y supposer un radical particulier que l'on pourrait envisager comme un degré d'oxidation supérieure du benzoïle. Ce radical formerait, avec l'hydrogène l'hydrure de salicyle, avec l'oxigène l'acide salicylique : en traitant l'hydrure par le chlore, le brome ou l'iode, l'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de ces corps simples, et l'on obtient des produits semblables aux dérivés de l'hydrure de benzoïle, comme l'expriment les formules suivantes :

$C_{14}\,H_{10}\,O_2$ benzoïle.	$C_{14}\,H_{10}\,O_4 + H_2$ hydr. de salicyle.
$C_{14}\,H_{10}\,O_3$ ac. benzoïque.	$C_{14}\,H_{10}\,O_4 + O$ acide salicylique.
$C_{14}\,H_{10}\,O_4$ salicyle.	$C_{14}\,H_{10}\,O_4 + Cl_2$ chl. de salicyle.
$C_{14}\,H_{10}\,O_5$ ac. salicylique.	$C_{14}\,H_{10}\,O_4 + Br_2$ brom. de salicyle.

Cette manière d'envisager la constitution de ces produits pré-

sente beaucoup de vraisemblance; du reste, elle a déjà été émise il y a quelques années par LOEWIG, avant qu'on eût reconnu l'identité de l'essence de reine des prés avec le produit de la décomposition de la salicine; cependant les résultats analytiques de LOEWIG ne sont pas d'accord avec ceux qu'on a obtenus depuis.

Les recherches récentes que l'on a faites sur la constitution des sels organiques semblent annoncer que plusieurs et peut-être même tous les acides organiques doivent être représentés comme des hydracides; cependant, tout en donnant la préférence à la manière de voir de DUMAS, nous avons jugé utile de nous servir des formules habituelles pour exprimer les acides organiques, jusqu'à ce que cette question importante se trouve un jour complétement décidée.

Par conséquent, la formule de l'hydrure de salicyle sera $C_{14} H_{10} O_3 + H_2 O$; il est isomérique avec l'acide benzoïque, et nous l'appellerons *hydrate d'acide salicyleux*. Il possède le double caractère de jouer le rôle d'un acide puissant en présence des bases, et de se comporter avec l'ammoniaque comme l'hydrure de benzoïle.

En considérant la réaction qu'exerce l'ammoniaque sur cet acide et sur le corps chloré, et l'existence de sels acides à base de potasse et de soude, il paraîtrait que l'acide salicyleux est à l'acide benzoïque ce que l'acide fulminique ou cyanurique est à l'acide cyanique; de sorte qu'en les envisageant comme des hydracides, l'acide salicyleux contiendrait le double radical de l'acide benzoïque en combinaison avec 4 atomes d'hydrogène, ou bien le radical triplé, en combinaison avec 6 atomes d'hydrogène.

Daprès la théorie des hydracides, l'acide benzoïque serait un acide unibasique et l'acide salicyleux un acide bibasique ou tribasique.

Les combinaisons qui résultent de l'action du chlore et du brome sur l'acide salicyleux, ne présentent pas le caractère ordinaire des combinaisons de ces corps avec des radicaux, car le chlore et le brome n'y peuvent pas être remplacés par d'autres corps simples. On peut les envisager comme de l'acide salicy-

lique, dans lequel 1 atome d'oxigène est remplacé par 1 équivalent de chlore ou de brome ; ces combinaisons possèdent en effet le caractère des acides.

Acide salicyleux.

Formule : $C_{14}\ H_{10}\ O_3 + aq. = C_{14}\ H_{10}\ O_4 + H_2$ (PIRIA, ETTLING).

Synonymes : *hydrure de salicyle* (PIRIA), *acide spiroïlhydrique* (LOEWIG).

Composition :

14 at. de carbone	= 1070,090	—	69,26
12 at. d'hydrogène	= 74,877	—	4,84
4 at. d'oxigène	= 400,000	—	25,90
1 at. d'acide salicyleux.	= 1544,967	—	100,00

Il a été découvert par PAGENSTECHER dans l'huile essentielle de reine des prés. PIRIA l'obtint par la décomposition de la salicine et en fit connaître les propriétés et la composition. L'identité de ces deux corps fut soupçonnée par DUMAS et constatée par les analyses que fit ETTLING de l'acide tiré de l'essence naturelle.

On le prépare en distillant l'huile des fleurs de reine des prés avec une solution étendue de potasse, tant qu'il passe des gouttelettes d'huile. Après avoir saturé le résidu de salicylite de potasse par de l'acide sulfurique, on recommence la distillation. Les vapeurs d'eau qui passent entraînent l'acide salicyleux (ETTLING).

On l'obtient également, d'après PIRIA, en soumettant à la distillation un mélange de 1 p. de salicine, 1 p. de bichromate de potasse, 2 $^1/_2$ p. d'acide sulfurique concentré et 20 p. d'eau. Une partie de l'eau sert à dissoudre d'abord la salicine; avec l'autre on étend l'acide sulfurique. Le mélange se fait ensuite dans une cornue; il y a production de chaleur et effervescence, et ce n'est que lorsque celle-ci a cessé que l'on commence la distillation.

L'acide passe alors avec les vapeurs d'eau, et s'en sépare au

bout de quelque temps. On le purifie en le lavant avec de l'eau, et le rectifiant sur du chlorure de calcium.

Une $^1/_2$ livre de salicine fournit, d'après ETTLING, 2 onces d'acide salicyleux.

L'acide salicyleux est un liquide oléagineux, incolore ou légèrement jaunâtre, inflammable, brûlant avec une flamme fuligineuse et plus pesant que l'eau. Sa pesanteur spécifique est de 1,1731; d'après PIRIA, il bout à 196,5° quand il est préparé avec la salicine; d'après ETTLING, l'acide retiré des fleurs de *spiræa* bout à 182°. La densité de sa vapeur à 13° c. et 0^m,764 est = 4,276, c'est-à-dire 4 volumes condensés en un seul (PIRIA); le calcul donne = 4,26; c'est donc la même que celle de l'acide benzoïque cristallisé. Il se solidifie à — 20° (LOEWIG); sa saveur est brûlante, son odeur est aromatique et agréable. Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; l'eau le dissout assez facilement, la dissolution rougit la teinture de tournesol et la décolore au bout de quelque temps; le papier de tournesol est d'abord coloré en vert, et blanchit plus tard.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide salicyleux; le chlore et le brome lui enlèvent 1 équivalent d'hydrogène, qui se dégage à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et le remplacent par 1 équivalent de chlore ou de brome, en donnant ainsi naissance à de l'acide chlorosalicylique ou bromosalicylique.

Un excès d'hydrate de potasse le convertit en acide salicylique, en abandonnant de l'hydrogène. En chauffant légèrement du potassium dans de l'acide salicyleux, il y a aussi dégagement d'hydrogène et production de salicylite de potasse.

Salicylites.

Formule générale : $C_{14}\,H_{10}\,O_3 + M\,O$.

Synonyme : *salicylures :* $C_{14}\,H_{10}\,O_4 + M$ (PIRIA).

L'acide salicyleux en se combinant avec les oxides métalliques, abandonne l'eau d'hydrate, qui est remplacée par 1 équivalent d'oxide. Les combinaisons de l'acide salicyleux avec les métaux alcalins et l'ammoniaque sont solubles et possèdent une réaction

alcaline; toutes les autres sont insolubles; la plupart d'entre elles sont jaunes et contiennent de l'eau de cristallisation. La dissolution d'acide salicyleux produit dans les sels de peroxide de fer une coloration violette, qui disparaît au bout de quelque temps; elle précipite en vert l'acétate de cuivre. Les acides puissants décomposent toutes ces combinaisons en mettant l'acide salicyleux en liberté.

Salicylite d'ammoniaque.

Formule probable : $C_{14} H_{10} O_3 + N_2 H_8 O$.

On l'obtient en arrosant l'acide salicyleux avec de l'ammoniaque concentrée.

C'est une masse jaune solide, sans saveur, possédant une faible odeur de roses, peu soluble dans l'eau et l'alcool et les colorant en jaune; l'alcool bouillant le dissout plus facilement. La dissolution saturée dépose, après le refroidissement, des aiguilles jaunes, transparentes et groupées en aigrettes. Quand ce sel est humide, il se décompose très facilement; il devient noir et se liquéfie en partie, en dégageant beaucoup d'ammoniaque et une odeur qui rappelle celle des roses (LOEWIG). L'acide salicyleux sec absorbe l'ammoniaque avec avidité; la combinaison qui en résulte renferme 3 atomes d'acide salicyleux pour 2 équivalents d'ammoniaque; en 100 parties, elle contient 91,1681 d'acide et 8,8319 d'ammoniaque (ETTLING).

Salicylimide.

Formule : $C_{42} H_{36} O_6 N_4$ (ETTLING).

En ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque caustique à une dissolution d'acide salicyleux dans 3 volumes d'alcool, la liqueur se prend en une bouillie composée d'aiguilles jaunes très fines. A l'aide d'une douce chaleur, les cristaux se redissolvent; par le repos, la dissolution dépose des prismes brillants jaune doré et transparents; quand ils sont secs, ils sont durs et peuvent être réduits en poudre.

Pour former la salicylimide, 3 atomes d'acide salicyleux (ou bien 1 atome de l'acide considéré comme tribasique) s'unissent à 2 équivalents d'ammoniaque, en abandonnant 6 atomes d'eau.

La liqueur alcoolique dans laquelle ce corps s'est déposé, n'est plus en état de le dissoudre, pas même en la faisant bouillir. Les cristaux exigent pour se dissoudre un volume d'alcool trois fois plus considérable. Cette circonstance semble indiquer qu'il se forme d'abord du salicylite d'ammoniaque très soluble dans l'alcool, qui, par la présence d'un excès d'ammoniaque, se transforme peu à peu en salicylimide.

Soumis à la distillation sèche, ce corps se décompose en laissant un résidu charbonneux. Les acides et les alcalis le transforment en acide salicyleux et ammoniaque ; il est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante.

Salicylite de potasse neutre.

Formule : $C_{14} H_{10} O_3 + K O$.

En traitant l'acide salicyleux par une solution de potasse, il se prend en une masse micacée jaunâtre, composée de salicylite de potasse. La meilleure manière de se procurer ce sel consiste à verser dans de l'acide salicyleux une solution chaude d'hydrate de potasse dans l'alcool ; la combinaison se dépose par le refroidissement en tables carrées, incolores et d'un éclat nacré. Il est très soluble dans l'eau et noircit quand on l'expose à l'air à l'état humide ; il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd à 100°.

Salicylite de potasse acide.

Formule : $2\ C_{14} H_{10} O_3 + \left\{ \begin{matrix} K O \\ aq \end{matrix} \right.$ (Ettling).

On obtient ce sel en dissolvant le sel neutre dans de l'alcool bouillant et ajoutant de l'acide salicyleux. Il cristallise par le refroidissement en longues aiguilles blanc jaunâtre, brillantes et déliées.

A 120°, le sel desséché jaunit. L'eau le décompose en acide salicyleux qui se dépose, et sel neutre qui reste en dissolution.

Salicylites de soude, de baryte, de chaux et de magnésie.

Ces sels s'obtiennent tous directement et possèdent des propriétés analogues au sel de potasse.

Celui de soude contient 2 atomes d'eau de cristallisation qu'il abandonne à 120° ; la soude forme aussi un sel acide qui cristallise en aiguilles déliées et brillantes. Le sel de baryte cristallise avec 2 atomes d'eau (Piria).

Le salicylite de cuivre possède une belle couleur verte et est anhydre.

Les sels de zinc et de mercure sont jaunes et insolubles.

Salicylite de plomb (basique).

Formule : $C_{14}\ H_{10}\ O_5 + 2\ Pb\ O$ (Ettling).

On l'obtient en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution bouillante d'acide salicyleux dans de l'alcool faible ; le salicylite de plomb se dépose par le refroidissement, en entraînant une certaine quantité d'acide, que l'on peut enlever par des lavages à l'alcool bouillant.

C'est une poudre d'un jaune citron, qui perd de l'eau et de l'acide par la chaleur, en se boursoufflant ; elle est insoluble dans l'eau.

En précipitant de l'acétate de plomb basique par de l'acide salicyleux, on obtient une poudre jaune qui a la même composition et ne renferme pas d'acide libre.

Salicylite d'argent.

Suivant Loewig, l'oxide d'argent se dissout dans l'acide salicyleux aqueux en se décomposant. D'après Ettling, il n'y a pas de réaction.

Lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans du salicylite de potasse, on obtient un précipité vert jaunâtre, qui se réduit par la chaleur sans dégagement de gaz, en tapissant le vase où l'on fait l'opération, d'une couche brillante d'argent métallique.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DES SALICYLITES ALCALINS A L'AIR HUMIDE.

Acide mélanique.

Le salicylite de potasse humide exposé à l'air devient d'abord vert, puis noir ; quand l'action de l'air est terminée et qu'on arrose la masse avec de l'eau pure, on obtient une liqueur qui renferme

de l'acétate neutre de potasse, et un résidu pulvérulent noir, ressemblant au noir de fumée. Ce corps, que PIRIA appelle *acide mélanique*, possède la propriété de se combiner avec les alcalis et les oxides métalliques. Il se forme avec le concours de l'oxigène de l'air, sans qu'il se dégage d'autre gaz.

La composition de l'acide mélanique isolé ou en combinaison avec l'oxide d'argent, s'exprime par la formule :

$$C_{10}\ H_{8}\ O_{5};$$

il ne contient par conséquent point d'eau de combinaison. Il est soluble dans l'alcoöl et l'éther, et très soluble dans les alcalis; les acides le précipitent sans altération de ses dissolutions alcalines. Il décompose les carbonates alcalins avec effervescence à l'aide de la chaleur; chauffé sur une lame de platine, il brûle sans flamme et sans laisser de résidu.

Le mélanate d'argent s'obtient en traitant le mélanate d'ammoniaque par le nitrate d'argent; c'est un précipité noir pesant.

1 atome de salicylite de potasse, 2 atomes d'eau et 3 atomes d'oxigène, renferment les éléments de 1 atome d'acétate de potasse et de 1 atome d'acide mélanique.

$$\left.\begin{array}{r} C_{14}\ H_{10}\ O_{4}\ K \\ O_{3} \\ H_{4}\ \ O_{2} \\ \hline C_{14}\ H_{14}\ O_{9}\ K \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lr} \text{1 at. acétate de pot.} & C_{4}\ H_{6}\ O_{4}\ K \\ \text{1 at. acide mélanique} & C_{10}\ H_{8}\ O_{5} \\ \hline & C_{14}\ H_{14}\ O_{9}\ K \end{array}\right.$$

Acide salicylique.

Formule : $C_{14}\ H_{10}\ O_{5} + H_{2}\ O$ (PIRIA).

Découvert par PIRIA.

On l'obtient en chauffant de l'acide salicyleux avec de l'hydrate de potasse jusqu'à ce que la masse brune ait complétement perdu sa teinte; cette décoloration est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. En traitant le résidu, dissous dans l'eau, par un excès d'acide chlorhydrique, l'acide salicylique se précipite; on n'a plus qu'à le purifier par quelques cristallisations.

Il se forme également en traitant la coumarine (*stéaroptène de la fève de tonka*) par la potasse caustique (DELALANDE).

Il cristallise de sa dissolution aqueuse en houppes déliées, par sublimation, en longues aiguilles, qui ressemblent beaucoup à l'acide benzoïque. Il se volatilise sans décomposition ; il est peu soluble à froid, très soluble dans l'eau et l'alcool ; sa dissolution possède une saveur douceâtre qui irrite la gorge. Il rougit les couleurs bleues végétales, et décompose les carbonates alcalins. L'acide nitrique et l'acide sulfurique concentré sont, à froid, sans action sur lui ; à l'aide de la chaleur, l'acide salicylique se dissout dans l'acide sulfurique, le mélange noircit et dégage du gaz sulfureux.

L'acide nitrique, en agissant sur lui à chaud, occasionne un violent dégagement de gaz, et produit une masse jaune qui, par l'évaporation de la dissolution, s'obtient en cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Ces cristaux paraissent être identiques avec le produit qu'on obtient en traitant l'acide salicyleux par l'acide nitrique.

Salicylate d'argent.

Formule : $C_{14}\ H_{10}\ O_5 + Ag\ O$ (Piria).

Le salicylate d'ammoniaque neutre donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc pulvérulent, insoluble dans l'eau, et renfermant 36,57 pour cent d'argent. Ce sel est composé d'atomes égaux d'acide salicylique anhydre et d'oxide d'argent.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE SALICYLEUX.

Acide chlorosalicylique.

Formule : $C_{14}\ H_{10} \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right. = C_{14}\ H_{10}\ O_4 + Cl_2$ (Piria).

Synonymes : *chlorure de salicyle, chlorure de spiroïle.*

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec dans de l'acide salicyleux anhydre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique ; par le refroidissement, la combinaison devient solide et cristalline. On purifie le produit en le dissolvant dans de l'alcool chaud et faisant cristalliser.

L'acide chlorosalicylique cristallise en tables rhomboïdales obliques, légèrement jaunâtres, d'un éclat nacré et d'une odeur aromatique particulière. Il fond et se sublime sans altération, il est inflammable et brûle avec une flamme verte. Il est insoluble

dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther, qui l'abandonnent en cristaux réguliers. Il se combine directement avec les alcalis, et est précipité de ces combinaisons par les acides, sans subir la moindre modification.

Sa dissolution alcoolique produit un précipité vert jaunâtre dans l'acétate de cuivre; dans l'acétate de plomb, elle occasionne un précipité jaune. Les sels de peroxide de fer sont colorés en bleu foncé.

Chauffé avec du potassium, cet acide se décompose avec production de lumière.

L'ammoniaque gazeuse le transforme en chlorosalicylimide.

La propriété que possède cet acide chloré de s'unir aux bases sans en être décomposé, le distingue essentiellement de toutes les combinaisons analogues que forment les radicaux composés. En effet, il se combine directement avec les oxides métalliques, en donnant naissance à des sels particuliers, qui renferment 1 atome d'acide chlorosalicylique et 1 atome d'oxide, de sorte qu'on peut les envisager comme des combinaisons d'acide salicylique et de chlorures métalliques, $C_{14} H_{10} O_5 + Cl_2 M$, combinaisons semblables à celles du chromate de chlorure de chrome avec les alcalis ou les chlorures métalliques.

Chlorosalicylimide.

Formule : $C_{42} H_{30} Cl_6 O_6 N_4$ (Piria, Ettling).

Synonyme : *chlorosamide* (Piria).

Ce corps se forme par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur l'acide chlorosalicylique.

On l'obtient en dirigeant un courant d'ammoniaque sur de l'acide chlorosalicylique, tant qu'il se dégage de l'eau; le résidu est la combinaison en question parfaitement pure.

C'est une masse jaune, insoluble dans l'eau; l'eau bouillante la décompose, les acides et les alcalis la convertissent en ammoniaque et acide chlorosalicylique.

3 atomes d'acide chlorosalicylique se décomposent avec 2 équivalents d'ammoniaque, en abandonnant 6 atomes d'eau :

$$C_{42} H_{30} Cl_6 O_{12} + N_4 H_{12} = 6 H_2 O + C_{42} H_{30} Cl_6 O_6 N_4,$$

c'est-à-dire 6 atomes d'hydrogène de la salicylimide sont remplacés par 6 atomes de chlore.

Acide bromosalicylique.

Formule : $C_{14}\,H_{10}\left\{\begin{matrix}O_4\\ Br_2\end{matrix}\right.$

Synonyme : *bromure de salicyle.*

Cet acide se prépare comme le composé chloré correspondant; il possède les mêmes propriétés, et éprouve par l'ammoniaque la même transformation (bromosalicylimide, bromosamide).

Acide iodosalicylique.

Formule : $C_{14}\,H_{10}\left\{\begin{matrix}O_4\\ J_2\end{matrix}\right.$

Synonyme : *iodure de salicyle.*

L'acide salicyleux dissout une grande quantité d'iode, sans éprouver de décomposition sensible, en produisant un liquide brun foncé. On obtient l'acide iodosalicylique en distillant de l'acide chlorosalicylique avec de l'iodure de potassium; il se sublime sous la forme d'une masse brun noir et fusible, dont les propriétés se rapprochent tout à fait de celles des corps que nous venons de citer.

Acide nitrosalicylique.

Formule, d'après PIRIA : $C_{14}\,H_{10}\,O_8\,N_2$.

Synonymes : *nitrosalicylide* (PIRIA), *acide spiroïlique* (LOEWIG).

On prépare cet acide en chauffant de l'acide salicyleux avec de l'acide nitrique d'une force moyenne; il se dégage de l'acide hyponitrique, tandis qu'il reste une masse cristalline, que l'on obtient parfaitement pure, en la lavant d'abord avec de l'eau et la dissolvant ensuite dans l'alcool. Par l'évaporation spontanée, l'alcool l'abandonne en prismes jaunes, minces et transparents, peu solubles dans l'eau ; cette dissolution jaunit l'épiderme et les ongles. Les sels de plomb sont précipités en jaune par cet acide, ceux de cuivre en vert; il est sans odeur, sa saveur est très âcre

et excite la toux; il est très soluble dans l'alcool, et détonne avec production de lumière, quand on le chauffe avec du potassium.

Il se combine avec les alcalis et forme des combinaisons cristallines, qui se décomposent en détonnant quand on les chauffe.

L'ammoniaque le colore en rouge de sang foncé; mis en contact avec le bichlorure de fer, il prend une teinte cerise.

Les combinaisons de cet acide réclament encore de nouvelles recherches.

L'acide nitrique fumant exerce une action très violente sur l'acide salicyleux; il y a un dégagement abondant de vapeurs nitreuses et formation d'une masse jaune foncé et molle, qui se volatilise quand on la distille avec de l'eau; dans le résidu acide, il reste une matière qui, par le refroidissement, cristallise en prismes incolores.

APPENDICE AU SALICYLE.

Huile essentielle de reine des prés (spiræa ulmaria).

D'après les recherches de Pagenstecher, les fleurs de reine des prés ne renferment pas l'huile essentielle toute formée, mais celle-ci ne se produit qu'en distillant les fleurs avec de l'eau. L'essence brute que l'on obtient alors est composée de deux, peut-être même de trois huiles volatiles particulières, dont l'une constitue l'acide salicyleux. En exposant le mélange à une température de — 18° ou — 20° pendant quelques semaines, cet acide cristallise en prismes transparents assez volumineux, qui fondent à la température ordinaire. L'essence brute contient en outre une matière analogue au camphre, cristallisant en paillettes nacrées, qui restent solides à la température ordinaire (Ettling).

En traitant l'essence de reine des prés par une dissolution de potasse caustique, celle-ci se combine avec l'acide salicyleux, tandis qu'une huile indifférente se sépare et peut être obtenue en distillant le mélange avec de l'eau. Cette huile indifférente est incolore, moins volatile que l'eau et possède la même odeur que les fleurs de la plante. Elle n'a pas été étudiée.

Salicine.

Formule, selon MULDER : $C_{42} H_{58} O_{22} = C_{42} H_{46} O_{16} + 6\ aq.$

Elle a été découverte par LE ROUX et BUCHNER. On la rencontre dans l'écorce et les feuilles de toutes les espèces de saules, qui ont une saveur amère, tels que salix helix W. (salix mon. Hoffm.), (salix purpurea, L.), salix amygdalina, L. (salix triandra), etc., et dans quelques espèces de peupliers.

Pour l'obtenir, on épuise l'écorce de saule fraîche ou séchée, par de l'eau bouillante; après avoir concentré la décoction, on la traite, pendant qu'on la fait bouillir, par de la litharge jusqu'à ce que la liqueur soit incolore. L'oxide de plomb dissous est d'abord précipité par de l'acide sulfurique, ensuite par du sulfure de barium. Après avoir séparé le sulfure de plomb, on évapore le liquide, pour le faire cristalliser. Au moyen du charbon et par des cristallisations réitérées, on parvient à obtenir la salicine parfaitement blanche (MERCK). Les écorces qui en renferment beaucoup, fournissent déjà des cristaux, lorsqu'on les épuise à froid et qu'on évapore l'extrait avec précaution (MERCK).

On procède de la même manière pour retirer la salicine des feuilles de saule, ou de l'écorce des peupliers et des trembles.

L'oxide de plomb entraîne la gomme, le tannin et toutes les parties extractives qui pourraient empêcher la cristallisation de la salicine ; il forme avec la salicine une combinaison qui est décomposée par l'acide sulfurique et le sulfure de barium. En ajoutant ce dernier avec précaution, on obtient une liqueur qui ne contient ni acide sulfurique, ni baryte. Le sulfure de plomb qui se forme dans cette opération, sert en même temps comme décolorant.

La salicine cristallise en aiguilles ou en lames délicates, blanches, transparentes, d'un éclat satiné, sans odeur et inaltérables à l'air ; elles possèdent une saveur amère et sont sans réaction sur les couleurs végétales. Elle ne perd pas de son poids à 100°, fond à 120°, et se décompose à une température plus élevée ; elle devient alors jaune, résineuse et abandonne des vapeurs qui prennent feu à l'air, en brûlant avec une flamme très blanche,

tandis qu'il reste un charbon spongieux, boursoufflé, qui brûle sans laisser de résidu.

Elle est soluble dans 5-6 parties d'eau à la température ordinaire, et en toutes proportions dans l'eau bouillante. Elle est également soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther et les huiles grasses. En contact avec de l'acide sulfurique concentré, elle s'y dissout avec une couleur rouge de sang ; quand on élève la température, le mélange noircit. Cette coloration rouge sert à reconnaître la présence de la salicine dans les écorces de saules ; celles qui en contiennent rougissent, à l'état sec, aux endroits humectés d'acide sulfurique.

Un mélange d'acétate de plomb et d'ammoniaque la précipite de ses dissolutions. On ne connaît pas avec certitude la composition de la combinaison blanche, insoluble et basique que la salicine forme avec l'oxide de plomb. PIRIA trouva 63,11 d'oxide de plomb, ce qui correspondrait à un composé de 1 atome de salicine moins 6 atomes d'eau, avec 6 atomes de plomb $= C_{42} H_{46} O_{16} + 6 Pb O$; d'après cette formule, elle devrait contenir 23,9 pour cent de carbone ; PIRIA y trouva 22,18 pour cent. L'analyse de MULDER s'accorde avec celle de PIRIA pour l'oxide de plomb ; mais les résultats d'ERDMANN et d'ETTLING s'en écartent beaucoup. La quantité d'oxide de plomb s'accroît avec le nombre de lavages auxquels le précipité a été soumis. ETTLING obtint, pour le même précipité, 62-66,5-69,15 pour cent d'oxide de plomb.

Soumise à la distillation avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la salicine produit de l'acide formique, de l'acide carbonique, de l'acide salicyleux (hydrure de salicyle) et une matière résineuse.

PRODUITS FORMÉS PAR L'ACTION DES ACIDES ET DU CHLORE SUR LA SALICINE.

Salirétine.

Formule : $C_{30} H_{30} O_7 + aq.$ (PIRIA).

Quand on porte à l'ébullition une dissolution de salicine dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu d'eau, elle se trouble

bientôt et dépose sur les parois du vase un corps blanc jaunâtre, qui possède la consistance et les propriétés d'une résine.

C'est la salirétine : lorsqu'on la prépare avec des acides concentrés, elle perd l'atome d'eau indiqué dans la formule. La liqueur qui lui donne naissance, contient du sucre de raisin comme second produit de la décomposition.

La salirétine est insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, très soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré ; l'eau la précipite de ses dissolutions. Elle est soluble dans les alcalis caustiques, et en est précipitée par les acides. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge de sang ; avec l'acide nitrique elle produit de l'acide carbazotique.

1 atome de salirétine hydratée, plus 1 atome de sucre de raisin, renferment les éléments de 1 atome de salicine hydratée.

Piria a obtenu par l'analyse de la salirétine hydratée : 68,57 - 68,9 de carbone, 5,80 - 6,02 d'hydrogène et 25,13 - 24,39 d'oxigène. La salirétine anhydre a donné 72,96 de carbone, 5,83 d'hydrogène et 21,21 d'oxigène.

Dans la transformation du benzile et de la benzoïne en acide benzilique, il se produit également une petite quantité d'une matière résineuse, qui ressemble beaucoup à la salirétine par ses propriétés.

Chlorosalicine.

En faisant passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient de la salicine en suspension, cette dernière se dissout peu à peu, et la liqueur se colore en jaune orange, en prenant une forte réaction acide. Au bout de quelque temps elle se trouble et laisse déposer une poudre jaune cristalline, peu soluble dans l'eau et l'alcool absolu, plus soluble dans l'alcool étendu. Cette poudre possède une odeur de chlore désagréable, une saveur poivrée, et donne par la chaleur de l'acide chlorhydrique, une huile incolore et un dépôt de charbon.

Les analyses de Piria ont conduit à la formule : C_{42} H_{30} Cl_{8} O_{22}.

Si, au lieu d'opérer de la manière décrite, on chauffe à une température de 60° environ le mélange, dans lequel le chlore

arrive pendant toute la durée de l'opération, il se produit un liquide rouge, oléagineux, plus pesant que l'eau, qui a la consistance de l'essence de térébenthine, et une saveur âcre et poivrée très prononcée. Elle est insoluble dans l'eau et les acides, et soluble dans l'alcool et les alcalis. D'après l'analyse de PIRIA, sa composition s'exprime par la formule $C_{42}\ H_{36}\ Cl_{14}\ O_{18}$.

Ces deux corps paraissent se former par la substitution d'un même nombre d'atomes de chlore à 8 atomes d'hydrogène dans la salicine hydratée, et de 14 atomes d'hydrogène dans la salicine hydratée moins 4 atomes d'eau.

Rutiline.

BRACONNOT désigne sous ce nom le produit de la décomposition de la salicine par l'acide sulfurique concentré. Quand il est pur et humide, il présente une masse brun rougeâtre, qui passe bientôt au jaune ; à l'état sec, elle est brun noir, friable, sans saveur et insoluble dans l'eau et l'alcool.

Les acides minéraux puissants lui communiquent une belle couleur rouge, les alcalis le colorent en violet foncé.

PHLORIZINE.

Formule, selon MULDER, ERDMANN, OTTO : $C_{42}\ H_{58}\ O_{24} = C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 6\ aq.$

D'après STAS : $C_{32}\ H_{30}\ O_{12} + 6\ aq.$; desséchée : $C_{32}\ H_{30}\ O_{12} + 3\ aq.$

La phlorizine a été découverte par DE KONINCK et STAS dans l'écorce fraîche de la racine du pommier, du poirier, du cerisier et du prunier.

Ses propriétés et sa composition la rapprochent de la salicine ; on peut la considérer comme de la salicine cristallisée, plus 2 atomes d'oxigène.

On la prépare en faisant digérer l'écorce, coupée en petits morceaux, dans de l'alcool de 80 pour cent, à une température de 80°. En distillant l'alcool de la liqueur obtenue, la phlorizine cristallise dans le résidu par le refroidissement. On la purifie au moyen du charbon animal.

Elle cristallise en aiguilles prismatiques, à base carrée, inco-

lores, soyeuses et déliées, sans action sur les couleurs végétales, solubles dans 1000 parties d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau chaude, en lui communiquant une saveur amère et astringente; elle est en outre soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. Sa pesanteur spécifique est de 1,4298. A 100° elle perd 4 atomes d'eau de cristallisation. La phlorizine séchée fond à 160° et ne se décompose qu'à 200°.

Une dissolution de phlorizine produit un précipité blanc dans l'acétate de plomb basique; ce précipité renferme des quantités différentes de base, suivant la température à laquelle il se forme. Si l'on opère avec une dissolution bouillante, il contient la même quantité de base; mais s'il est produit au sein de la liqueur d'une température différente, la quantité de base, contenue dans le précipité, varie de 55 à 60 pour cent (STAS). Chauffé à 140°, il retient encore de l'eau, et ne la perd entièrement qu'à 170°, en prenant subitement une couleur jaune foncé; analysé dans cet état, il renferme, d'après STAS, 59,2 pour cent d'oxide. Cette composition équivaut, d'après le même chimiste, à la formule : $C_{32} H_{30} O_{12} + 4 PbO$. D'après lui, 1 atome de phlorizine cristallisée $C_{32} H_{42} O_{18}$ perdrait 6 atomes d'eau en se combinant avec 4 atomes d'oxide de plomb, ce qui s'écarte des règles ordinaires. Selon MULDER, le précipité plombique renferme 61 pour cent d'oxide, correspondant à 6 atomes combinés avec 1 atome de phlorizine anhydre, représentée comme nous l'avons indiqué plus haut. On devrait obtenir, suivant cette formule, 23,56 de carbone et 2,09 d'hydrogène; mais les analyses de STAS ont donné constamment 24 à 25 pour cent de carbone. Il est possible que ce précipité renferme de l'acétate de plomb basique.

Si l'on ajoute de la phlorizine à du lait de chaux, celle-ci disparaît, et il se dissout une grande quantité de chaux. Par l'évaporation dans le vide, on obtient une masse cristalline jaune, qui renferme 14,9 — 15,2 de chaux; STAS lui assigne la formule : $C_{32} H_{30} O_{12} + 2 CaO, 3 aq.$, mais sa composition véritable paraît être : $C_{42} H_{46} O_{18} + 3 CaO, 3 aq.$ La baryte produit une combinaison analogue.

La phlorizine a été employée avec succès en médecine, pour combattre les fièvres intermittentes.

On ne saurait méconnaître le rapport intime qui existe entre la phlorizine et la salicine. Si l'on compare leurs formules, ces deux substances paraissent renfermer le même radical combiné à des proportions différentes d'oxigène.

Phlorétine.

Formule : $C_{30}\ H_{30}\ O_{10}$; d'après STAS, $C_{24}\ H_{22}\ O_{8}$.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution aqueuse de phlorizine, à laquelle on a préalablement ajouté de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, la phlorizine se transforme en *sucre de raisin* et *phlorétine*, qui se sépare sous forme de poudre cristalline. 1 atome de phlorizine cristallisée renferme les éléments de 1 atome de sucre de raisin cristallisé et de 1 atome de phlorétine.

Tous les acides dilués, les acides nitrique et chromique exceptés, exercent cette action sur la phlorizine.

La phlorétine cristallise en petites lames, d'une saveur sucrée, presque insolubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'éther anhydre, solubles en toute proportion dans l'alcool et l'acide acétique.

On peut chauffer la phlorétine à 150° sans qu'elle perde de poids; à 180°, elle fond sans perdre de poids, et à une température plus élevée elle se décompose. Les acides sulfurique et chlorhydrique la dissolvent sans altération; les acides nitrique et chromique la décomposent. Elle est également très soluble dans les dissolutions alcalines; ces dissolutions s'altèrent au contact de l'air; elles possèdent une saveur sucrée et précipitent les sels de plomb et ceux d'argent.

D'après les analyses de STAS, la phlorétine renferme :

				Calcul.
Carbone	65,9 —	65,4 —	65,7 —	65,89
Hydrogène	5,2 —	5,4 —	5,4 —	5,37
Oxigène	28,9 —	29,2 —	28,9 —	28,74
	100,0 —	100,0 —	100,0 —	100,00

Ces résultats s'accordent avec la formule $C_{3}\ H_{3}\ O$; mais le poids atomique, que l'on déduit du composé ammoniacal, prouve que ces nombres doivent être quadruplés. En effet, 100 parties de phlorétine ont absorbé 14,1 — 13,5 de gaz ammoniac.

La phlorétine se combine à l'oxide de plomb et à celui d'argent. La combinaison plombique peut se représenter par : $C_{12}\ H_{10}\ O_5$, 2 Pb O; STAS a obtenu 68,70 d'oxide, le calcul donne 68,54 pour cent.

Acide nitrophlorétique.

Formule : $C_{30}\ H_{24}\ O_{15}\ N_2$; d'après STAS, $C_{24}\ H_{20}\ N_2\ O_{12}$.

Synonyme : *acide phlorétique* (STAS).

Par l'action de l'acide nitrique sur la phlorizine, on obtient une matière d'une couleur puce, incristallisable, soluble dans les solutions alcalines; elle en est précipitée par les acides.

Ce corps se détruit à 150° avec production de bioxide d'azote; il ne se dissout pas dans l'eau, est soluble au contraire dans l'alcool, l'esprit de bois et les alcalis, soluble sans altération dans l'acide sulfurique concentré, auquel il communique une couleur rouge de sang. L'acide nitrique concentré et bouillant le détruit, en produisant de l'acide oxalique et peut-être de l'acide carbazotique.

D'après les analyses de STAS, il renferme de 55,1 à 55,6 de carbone; 3,7 à 3,8 d'hydrogène, et 5,3 d'azote.

Phlorizéine.

Formule : $C_{42}\ H_{58}\ O_{26}\ N_4$.

Par le contact de l'air et du gaz ammoniaque, la phlorizine humide se transforme en une matière rouge qui se dissout aisément dans l'ammoniaque liquide, et en est précipitée par les acides. C'est la *phlorizéine.* En ajoutant aux éléments de 1 atome de phlorizine anhydre, $C_{42}\ H_{46}\ O_{18}$, 8 atomes d'oxigène et les éléments de 2 équivalents d'ammoniaque, on a exactement la composition de la phlorizéine. STAS y a trouvé 48,8 de carbone, 5,6 d'hydrogène, 5,2 d'azote et 40,4 d'oxigène. Le calcul donne 49,16 de carbone, 5,58 d'hydrogène, 5,45 d'azote et 39,81 d'oxigène.

La dissolution ammoniacale de la phlorizéine évaporée sous une cloche contenant des fragments de potasse, laisse une matière d'un bleu pourpre, ayant un reflet cuivreux, inaltérable à l'air sec, très soluble dans l'eau froide, à laquelle elle communique une couleur bleue magnifique. Cette solution est décolorée par les

matières désoxigénantes ; au contact de l'air, elle absorbe rapidement l'oxigène et reprend sa couleur bleue. C'est une combinaison de la phlorizéine avec 1 équivalent d'ammoniaque.

Une solution de la combinaison ammoniacale produit dans l'acétate de plomb tribasique un précipité insoluble.

Les formules que STAS a tirées de ses analyses, sont :

Phlorizéine libre	$C_{64}\ H_{90}\ N_6\ O_{42} + 2\ H_2\ O$
Phlorizéate de plomb	$C_{64}\ H_{84}\ N_6\ O_{39} + 3\ Pb\ O$
Combinaison ammoniacale	$C_{64}\ H_{90}\ N_6\ O_{42} + N_2\ H_8\ O$
Sel d'argent	$C_{64}\ H_{86}\ N_6\ O_{40} + 2\ Ag\ O$

Les combinaisons de la phlorizéine avec l'oxide d'argent et l'oxide de plomb réclament de nouvelles recherches.

ÉTHYLE.

Formule : $C_4\ H_{10}$.
Symbole : *Ae*.

4 at. de carbone	=	305,740
10 at. d'hydrogène	=	62,397
1 at. d'éthyle	=	368,137

L'éthyle est le radical hypothétique de toutes les combinaisons éthérées ; il n'a pas encore été isolé.

En se combinant avec 1 atome d'oxigène, il forme l'éther ou oxide d'éthyle, qui possède les propriétés d'une base salifiable. L'alcool est l'hydrate de l'éther.

Oxide d'éthyle ou éther.

Formule : $C_4\ H_{10}\ O = Ae\ O$.

Synonymes : éther sulfurique, *æther sulphuricus*, *naphtha vitrioli, oleum vitrioli dulce*.

Composition :

4 at. de carbone	= 305,740	—	65,30
10 at. d'hydrogène	= 62,397	—	13,32
1 at. d'oxigène	= 100,000	—	21,38
1 at. d'oxide d'éthyle	= 468,137	—	100,00

L'alcool mélangé d'éther paraît avoir été déjà connu au quinzième et même au treizième siècle ; mais ce ne fut qu'en 1544 que VALÉRIUS CORDUS donna une recette pour préparer l'éther, en distillant parties égales d'alcool et d'huile de vitriol, procédé qui, en partie, est encore en usage aujourd'hui. Plus tard, ce procédé paraît avoir été oublié, jusqu'à ce qu'enfin FROBENIUS le décrivit de nouveau, en 1729.

L'éther se forme par la décomposition du sulfate acide, du phosphate acide et de l'arséniate acide d'oxide d'éthyle (acides éthérosulfurique, étherophosphorique et éthéroarsénique), ou bien en traitant l'alcool par le fluorure de bore, le chlorure de zinc, le chlorure d'étain et d'autres chlorures encore.

Pour le préparer, on mélange 5 parties d'alcool de 90 pour cent avec 9 parties d'acide sulfurique hydraté dans un vase en cuivre ou en fonte, entouré d'eau froide, et l'on introduit le mélange dans une cornue, que l'on chauffe suffisamment pour maintenir le liquide en ébullition. Les vapeurs d'éther, accompagnées de vapeurs d'eau et d'alcool, viennent se condenser dans un réfrigérant. Au fur et à mesure que le niveau du mélange baisse dans la cornue, on y fait arriver de l'alcool de même force. Avant de rectifier le produit obtenu, on y ajoute une solution alcoolique de potasse, de manière à le rendre franchement alcalin, et l'on distille ensuite ce nouveau mélange dans le bain-marie, tant que l'éther, qui passe, présente une pesanteur spécifique de 0,720 — 0,725 à 26° C. Au lieu de prendre de la potasse, on peut également mélanger le produit brut avec du lait de chaux et un volume égal d'eau. Pour l'avoir parfaitement pur, il faut le faire digérer pendant plusieurs jours avec du chlorure de calcium ou de la chaux vive, et le rectifier ensuite sur ces mêmes matières.

Il est nécessaire d'entrer dans quelques détails sur la manière dont il convient de monter l'appareil, afin de s'assurer du succès de l'opération. On place une cornue assez spacieuse, munie d'une tubulure, dans un bain de sable, sans toutefois l'enfoncer trop, et on la met en communication avec un réfrigérant de Gœttling, de Gedda ou de Liebig ; si l'on n'a pas de réfrigérant semblable à sa disposition, on peut se servir d'une allonge tubulée, jointe à un flacon d'une grandeur convenable et servant de récipient. Le

bouchon de ce dernier ne doit dans aucun cas fermer hermétiquement. On introduit ensuite le mélange d'alcool et d'acide sulfurique dans la cornue, que l'on remplit jusqu'à moitié ou même un peu plus. On peut mélanger rapidement de grandes quantités d'acide sulfurique et d'alcool, en mettant l'acide dans un vase en fonte entouré d'eau froide, et versant doucement l'alcool le long des parois; après un moment de repos, on agite brusquement le mélange avec une spatule en fer, et on recouvre le vase. Le mélange s'échauffe à peine et peut être immédiatement employé à la préparation de l'éther.

Dans la tubulure de la cornue on fixe, au moyen d'un bouchon, un tube recourbé en verre de 2 à 8 lignes d'ouverture, et tiré en pointe d'une ligne d'ouverture; cette pointe plonge environ un pouce dans le mélange. La partie horizontale de ce tube, qui peut avoir une longueur de 2 à 3 pieds, est adaptée à un réservoir d'alcool, au moyen d'un tube en cuivre muni d'un robinet.

Il est bon de faire les jointures des tubes en caoutchouc, afin de donner plus de souplesse à l'appareil et l'empêcher de se casser. A défaut d'un robinet, on peut prendre un long tube recourbé en siphon, et introduire dans la cornue la branche plus longue tirée en pointe presque capillaire; l'extrémité de ce tube peut être à une distance d'un pouce au-dessus du niveau du mélange. Dans la branche plus courte on glisse un tampon entortillé de fils de coton, et fixé à un fil de fer, qui est d'abord courbé en angle droit, puis roulé légèrement en spirale autour du tube de verre, de manière à pouvoir lever ou baisser le bouchon à volonté et régler ainsi l'écoulement de l'alcool. Pour remplir ensuite le tube d'alcool, on plonge l'extrémité de la courte branche jusqu'au fond d'un flacon rempli d'alcool, et après avoir donné un peu d'air au tampon, on souffle dans le flacon en le tenant fermé avec les doigts. On peut également remplir d'abord le siphon, et après l'avoir plongé dans le flacon rempli d'alcool, l'introduire dans la cornue. Pour que la courte branche plonge constamment dans l'alcool, il faut avoir soin d'en verser une nouvelle quantité à mesure que le flacon se vide.

Dans la préparation de l'éther en grand, on peut aussi employer un alambic ordinaire, bien garni intérieurement de plomb. Un

alambic non garni pourrait également servir, mais le métal serait fortement attaqué; dans tous les cas le mélange ne doit pas atteindre la jointure.

Lorsque le mélange est en ébullition et qu'il ne distille que de l'éther et de l'eau avec très peu d'esprit de vin, ce qui arrive lorsque le mélange consiste en 2 parties d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'alcool de 0,84 centièmes, on règle l'écoulement de l'alcool à l'aide du robinet ou du tampon, de manière que le niveau du mélange reste toujours le même dans la cornue. Il faut avoir soin d'entretenir les réfrigérants à une température aussi basse que possible, au moyen d'un courant continu d'eau froide. Quand on fait usage d'un récipient en verre, on le recouvre de papier joseph, sur lequel on dirige un jet d'eau froide; en hiver, on le recouvre de neige ou de glace. Si l'opération est bien dirigée, il ne se forme que de l'éther et de l'eau; l'acide sulfurique peut servir indéfiniment à la préparation de l'éther sans diminuer sensiblement.

Un alambic ordinaire bien propre est l'appareil le plus convenable pour rectifier l'éther en grand. On lute les jointures avec du son d'amandes et de la vessie, et l'on recueille l'éther dans un vaste récipient, qui communique avec l'alambic au moyen d'autres flacons réunis par des tubes courbés en siphon; à la suite du récipient, on met encore deux autres flacons dont le dernier n'est pas luté et contient de l'alcool.

La distillation commence déjà à une douce chaleur; lorsque la chaleur s'accroît trop brusquement il faut retirer le feu.

Nous développerons les détails théoriques de cette opération, en traitant des produits de la décomposition du sulfate acide d'oxide d'éthyle.

L'éther est un liquide incolore, très limpide, d'une mobilité extrême. Sa pesanteur spécifique est de 0,7115 à 24° C., de 0,7154 à 20° C. et de 0,7237 à 12°,5 C.; il possède un pouvoir réfringent assez considérable, et n'est pas conducteur de l'électricité. Il entre en ébullition à 35,6° C. et se congèle entre 31 et 44° C. Il produit un grand froid en s'évaporant; lorsqu'on souffle avec un chalumeau sur quelques gouttes d'éther, qui nagent sur une goutte d'eau, l'eau gèle par suite de l'évaporation de l'éther. Il a une

odeur agréable et pénétrante, sa saveur est fraîche et aromatique.

L'éther est très combustible; un mélange de vapeurs d'éther et d'air ou d'oxigène est explosif à un haut degré. Il se dissout dans 10 parties d'eau, tandis que 36 parties d'éther dissolvent 1 partie d'eau. Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool, les huiles grasses et les huiles essentielles. La présence de l'oxigène et celle de l'air dans les flacons où l'on conserve l'éther, le transforme en partie en eau et acide acétique; ce dernier se combine avec une autre partie d'éther non décomposée ou reste à l'état libre. La réaction acide que l'éther possède souvent est occasionnée par de l'acide sulfureux, qui passe peu à peu à l'état d'acide sulfurique; elle provient de la décomposition de l'huile de vin pesante qui accompagne souvent l'éther. Les vapeurs d'éther absorbent l'oxigène avec rapidité; à une température élevée, il en résulte de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'acide lampique ou aldéhydique que l'on reconnaît à l'odeur suffocante et aux vapeurs, qui provoquent le larmoiement. Ces produits se forment également avec production de lumière, lorsque, dans un endroit obscur, on verse de l'éther sur une brique chaude.

En passant à travers un tube de verre incandescent, il se décompose en aldéhyde, gaz oléfiant et gaz des marais.

L'éther dissout $^1/_{80}$ de soufre et $^1/_{37}$ de phosphore; l'iode et le brome s'y dissolvent en grande quantité, mais en se décomposant; il se forme de l'acide bromhydrique et iodhydrique et d'autres produits qui n'ont pas été étudiés.

L'éther dissout en outre un grand nombre de chlorures, tels que celui de mercure, de zinc, d'or, etc. Il dissout également beaucoup de substances qui sont solubles dans l'alcool, notamment plusieurs acides organiques, tels que les acides acétique, gallique, benzoïque, oléique et stéarique, les huiles essentielles, les graisses, la cire et les résines. Plusieurs résines qui se dissolvent dans l'alcool, sont insolubles dans l'éther; d'autres au contraire se dissolvent dans ce dernier et sont insolubles dans l'alcool. Certaines bases végétales, sont solubles dans l'éther, d'autres ne s'y dissolvent pas; l'éther peut ainsi servir à séparer, par exemple, la narcotine d'avec la morphine.

Un courant de chlore gazeux décompose l'éther immédiatement;

chaque bulle s'enflamme spontanément à la température ordinaire, et donne naissance à de l'acide chlorhydrique, en mettant du carbone en liberté. A une température très basse, il se forme, outre l'acide chlorhydrique, un autre produit chloré qui donne du chlorure de potassium et de l'acétate de potasse, lorsqu'on le traite par de la potasse caustique (MALAGUTI). *Voy.* Produits de l'action du chlore sur l'éther.

L'acide sulfurique anhydre fait subir à l'éther deux décompositions différentes; à froid, il se forme de l'acide iséthionique, de l'acide éthionique, du sulfate d'oxide d'éthyle, de l'huile de vin légère, et du sulfate acide d'oxide d'éthyle; ces produits se décomposent par la chaleur; il distille du sulfate d'oxide d'éthyle, de l'huile de vin légère, de l'eau et de l'éther, accompagnés d'acide acétique, d'acide formique, d'oxide de carbone, de gaz acide sulfureux et de gaz oléfiant. Nous reviendrons plus tard sur les produits dont il est ici question.

L'acide nitrique convertit l'éther, à l'aide de la chaleur, en aldéhyde, acide formique, acide oxalique et acide carbonique.

2 at. d'oxigène de l'acide nitrique, en se combinant avec les éléments de l'éther, produisent:

	1 at. d'aldéhyde et 2 at. d'eau.
4 at. id.	1 at. d'acide acétique et 2 at. d'eau.
8 —	2 at. d'acide formique et 3 at. d'eau.
10 —	2 at. d'acide oxalique et 5 at. d'eau.
12 —	4 at. d'acide carbonique et 5 at. d'eau.

L'éther absorbe une grande quantité de gaz chlorhydrique; en distillant un mélange concentré, on obtient du chlorure d'éthyle.

Les alcalis anhydres sont sans action sur l'éther pur, à la température ordinaire; mais quand l'oxigène et l'humidité ont un libre accès, l'éther devient brun et l'on y trouve, au bout de quelque temps, des acétates et des formiates alcalins; la matière brune qui accompagne ordinairement cette réaction, semble provenir de la décomposition de l'aldéhyde.

Le potassium et le sodium décomposent l'éther, en lui enlevant de l'oxigène; cette décomposition est néanmoins très lente et imparfaite; il se forme des hydrogènes carbonés gazeux et oléa-

gineux, et l'oxide de potassium ou de sodium, en se combinant avec l'éther non décomposé, donne naissance à une combinaison saline.

En exposant l'éther à l'action de l'oxigène, en présence du plomb, du zinc ou du fer, il y a absorption d'oxigène et formation d'acétates.

En se combinant avec l'eau, l'éther donne naissance à l'alcool (hydrate d'oxide d'éthyle) ; il se combine avec les acides et forme des sels neutres et des sels acides. Les sels acides portent le nom d'acides viniques ; les sels neutres, celui d'éthers composés.

L'éther est employé en médecine, soit intérieurement, soit extérieurement ; les solutions éthérées de phosphore, d'iode, de chlorure de fer et d'ammoniaque, sont préparées dans les pharmacies.

Préparations éthérées employées en médecine.

Solution éthérée de phosphore. — Elle sert comme médicament depuis le milieu du dix-huitième siècle.

On la prépare, d'après BUCHHOLZ, en dissolvant 1 partie de phosphore en grenaille dans 60 parties d'alcool anhydre ; on facilite la dissolution en agitant le mélange dans un flacon bouché ; il faut se garder d'élever la température, car la chaleur diminue la solubilité du phosphore, et fait qu'il s'oxide. Après 24 heures de repos, on sépare par décantation le liquide du phosphore non dissous.

On obtient ainsi une liqueur transparente, légèrement colorée en jaune ; son odeur est celle de l'éther et rappelle celle de l'acide phosphoreux ; ses vapeurs reluisent dans l'obscurité.

Mise en contact avec l'eau bouillante, elle s'enflamme spontanément.

80 parties d'éther anhydre dissolvent, d'après BUCHHOLZ, 1 partie de phosphore, tandis que l'éther ordinaire n'en dissout que $^1/_{240}$ de son poids.

Cette dissolution ne peut pas se conserver ; peu de temps après sa préparation, elle se décompose en donnant naissance à de l'acide phosphorique.

Quand on en fait usage en médecine, il faut éviter de la mélanger avec de l'eau, car cette dernière altère la combinaison. Il

arrive quelquefois que les médecins ordonnent une dissolution devant contenir $^1/_{20}$ ou $^1/_{10}$ de phosphore, mais il faut bien observer qu'on n'arrive jamais à un degré de concentration plus fort que celui que je viens d'indiquer.

Solution éthérée d'iode. — Elle s'obtient en dissolvant 1 partie d'iode dans 10 parties d'éther ; c'est une liqueur d'un brun foncé, dont l'odeur rappelle à la fois celle de l'éther et de l'iode.

Éther ammoniacal. — C'est un liquide limpide, qui s'obtient en distillant, à une douce chaleur, un mélange de parties égales de sel ammoniac, d'hydrate de chaux, d'eau et d'éther.

Solution éthérée de deutoiodure de mercure. — Cette dissolution s'obtient, d'après MAGENDIE, en dissolvant 1 partie de deutoiodure de mercure dans 12 parties d'éther.

Solution éthérée de chlorure de fer. — Une partie de deutochlorure se dissout dans 4 parties d'éther. En agitant du chlorure de fer aqueux avec de l'éther, ce dernier enlève le chlorure à l'eau et forme un dissolution jaune d'or. Cette dissolution se décolore à la lumière et tout le fer se précipite sous forme de protochlorure de fer cristallin ; la liqueur surnageante contient beaucoup d'acide chlorhydrique, du chlorure d'éthyle et une autre combinaison chlorée ; elle produit par l'évaporation une masse résineuse brune, soluble dans l'éther, et insoluble dans l'alcool, l'eau et l'essence de térébenthine.

Hydrate d'oxide d'éthyle ou alcool.

Formule : $C_4\ H_{12}\ O_2 = Ae\,O + aq.$

Composition :

1 at. d'oxide d'éthyle	= 468,146 —	80,624
1 at. d'eau	= 112,479 —	19,376
1 at. d'alcool, $Ae + aq.$	= 580,625 —	100,000

L'éther et l'eau se réunissent directement et forment de l'alcool, lorsqu'on les abandonne ensemble à un contact très prolongé. Cette combinaison a lieu sur-le-champ, quand ils sont l'un et l'autre à l'état naissant ; c'est ce qui arrive surtout, quand on chauffe des sels acides d'oxide d'éthyle.

L'alcool se forme également en décomposant les sels neutres d'oxide d'éthyle ou les sels haloïdes d'éthyle par les hydrates alcalins. On l'obtient en distillant des sels doubles d'oxide d'éthyle sur de la chaux, et enfin, par la décomposition particulière que subissent les différentes espèces de sucre dans la fermentation spiritueuse (*Voyez* Appendice aux combinaisons d'éthyle).

Tous les liquides qui ont éprouvé la fermentation spiritueuse, peuvent fournir de l'alcool par la distillation. Ainsi obtenu, il est toujours mélangé avec une quantité plus ou moins grande d'eau; on peut déterminer la quantité d'alcool pur que le mélange contient, en cherchant sa pesanteur spécifique au moyen des alcoolomètres.

On appelle *eau-de-vie* une liqueur alcoolique, qui contient 50 à 52 pour cent d'alcool, ce qui correspond à une pesanteur spécifique de 0,95 à 0,94, ou bien à 10° de Beck et 18° de Cartier.

L'alcool rectifié doit renfermer 66 à 70 pour cent d'alcool; sa pesanteur spécifique est de 0,89 à 0,88; l'alcool absolu renferme 90 pour cent d'alcool, et possède une pesanteur spécifique de 0,836 à 0,841. Ces déterminations se rapportent à une température de 60° F. = 15,55° C. = 12,44° R.

On l'obtient à ces différents degrés de pureté, en le soumettant à des distillations successives. Cependant, par la simple distillation, on ne peut pas enlever à l'alcool toute son eau; pour l'avoir anhydre, il faut mettre l'eau dans un état tel, qu'elle perde sa propriété de s'évaporer à la température de l'ébullition.

L'alcool chimiquement pur s'obtient en saturant l'alcool de 90 pour cent par du chlorure de calcium fondu, et distillant la dissolution au bain-marie; l'eau reste en combinaison avec le chlorure de calcium. On peut employer avec le même avantage la chaux vive ou le carbonate de potasse brut calciné.

Graham propose d'exposer dans le vide 1 partie d'alcool à 90 pour cent et de la chaux vive, l'une et l'autre dans des capsules séparées; on raréfie l'air jusqu'à ce que l'alcool entre en ébullition, et on abandonne le tout à lui-même, pendant quelques jours, à la température ordinaire.

En exposant une vessie de bœuf ou de porc, remplie d'alcool de 90 pour cent, à la chaleur d'un bain de sable, on y trouve,

au bout de quelques jours, de l'alcool de 96 ou 98 pour cent. L'eau mouille la vessie, la traverse et s'évapore à la surface extérieure, tandis que l'alcool ne la mouille pas; on perd toujours un quart de l'alcool dans cette opération, parce que les vapeurs d'alcool qui remplissent la partie supérieure de la vessie, où il n'y a pas de liqueur, pénètrent à travers les pores et s'échappent.

L'alcool, préparé au moyen de pommes de terre ou de céréales, renferme toujours une certaine quantité d'une huile particulière; le moyen le plus facile pour l'en purifier, en opérant sur de petites quantités, consiste à le distiller sur de l'hydrate de potasse, ou bien à le faire digérer à froid avec du charbon de bois récemment éteint et grossièrement pulvérisé.

L'alcool pur est un liquide transparent, très fluide et très mobile; sa pesanteur spécifique est de 0,792 — 0,791 à 16° R = 20° C. = 68° F., et de 0,7947 à 12° R. = 15° C.; il bout à 62° R. (GMELIN et FUCHS) = 77,32° C.; d'après GAY LUSSAC, il bout à 78°,41 C. = 62,5 R. sous la pression de 0,760^{mm} = 28 pouces. L'alcool n'a pu être solidifié jusqu'à présent par aucun froid artificiel; il a un pouvoir réfringent assez considérable; son odeur est agréable, pénétrante et enivrante; il ne conduit pas l'électricité. Il est très inflammable et produit en brûlant, l'oxigène étant en quantité convenable, de l'acide carbonique et de l'eau; sa flamme dépose du charbon dès que la quantité d'oxigène n'est plus suffisante.

L'alcool absorbe rapidement l'humidité de l'air; il enlève également l'eau aux matières animales avec lesquelles on le met en contact. On s'en sert pour conserver des préparations anatomiques.

L'alcool se combine avec l'eau en développant de la chaleur; avec la neige il produit un grand froid. Le volume du mélange est plus petit que le volume des deux liquides primitifs; le maximum de contraction a lieu pour un mélange de 1 atome d'alcool et 6 atomes d'eau, ce qui correspond à 580,625 parties d'alcool et 674,88 parties d'eau; 100 volumes de ce mélange renferment 53,939 volumes d'alcool et 49,836 volumes d'eau; par conséquent 103,735 volumes se sont réduits à 100; la pesanteur spécifique de ce mélange est de 0,927 à 10° C. = 8° R.

Le point d'ébullition d'un mélange d'eau et d'alcool s'élève avec la quantité d'eau jusqu'à une certaine limite; ainsi l'alcool de 94 centièmes a le même point d'ébullition que l'alcool anhydre; l'alcool de 96 à 99 centièmes bout à une température un peu inférieure; c'est pour cela que dans la préparation de l'alcool anhydre, les premières portions renferment toujours un peu plus d'eau que celles qui viennent plus tard.

On reconnaît la pureté et la force de l'alcool à sa pesanteur spécifique. L'huile qui y est mélangée, lorsqu'il provient de la distillation d'eau-de-vie de pommes de terre ou de céréales, est décelée sur-le-champ par l'acide sulfurique qui le colore dans ce cas en rouge. D'après VOGEL, un réactif plus sensible pour reconnaître la présence de cette huile, est une solution d'argent; celle-ci se colore en rouge à la lumière solaire pour peu que l'alcool en renferme quelques traces. L'alcool pur doit avoir une odeur franche, être sans réaction acide ni alcaline, et se volatiliser facilement et sans laisser de résidu.

L'alcool est employé en pharmacie pour préparer les teintures ou solutions alcooliques, les eaux spiritueuses, les extraits aromatiques, les différentes espèces d'éthers, de même pour dissoudre les résines et les huiles. On s'en sert également dans l'extraction de certains alcaloïdes; de même, comme réactif, pour distinguer l'huile de ricin véritable de la fausse.

L'alcool absorbe la plupart des gaz, et en dissout plusieurs en plus grande quantité que l'eau: tels sont l'oxigène, le protoxide d'azote, l'acide carbonique, le gaz oléfiant, etc. Il dissout en outre un grand nombre de sels. Tous les sels inorganiques déliquescents sont solubles dans l'alcool, excepté le carbonate de potasse; on met cette propriété à profit pour séparer certains sels d'avec d'autres.

Les sulfures alcalins sont également solubles dans l'alcool.

D'après GRAHAM, l'alcool forme des combinaisons cristallisables avec les sels; il se combine avec plusieurs, en proportions bien déterminées, et donne naissance à une classe de composés appelés *alcoolates*, qui correspondent aux hydrates, que l'eau forme avec les mêmes sels. Ces combinaisons sont en général peu stables.

La plupart des acides organiques sont solubles dans l'alcool, ainsi que plusieurs sels formés d'acides organiques et de bases inorganiques non déliquescentes. Quelques-unes de ces dissolutions sont employées en médecine.

L'alcool est le meilleur véhicule pour les différentes espèces d'éthers, les huiles essentielles et pour la plus grande partie des résines.

L'alcool aqueux ne dissout pas les graisses, mais il dissout facilement ce qu'on appelle la matière extractive, qui n'est pas toujours soluble dans l'alcool absolu.

Il dissout également le sucre. Plusieurs substances indifférentes sont solubles dans l'alcool, telles que le pipérin, la caféine, etc., et toutes les bases organiques.

Les alcalis caustiques attaquent l'alcool en le colorant; les terres alcalines y sont insolubles.

Les acides décomposent l'alcool (hydrate de l'éther), les oxacides en se combinant directement avec l'éther, les hydracides en décomposant l'oxide d'éthyle. Les combinaisons qui résultent de l'action des premiers, sont des sels acides, les autres sont des combinaisons haloïdes d'éthyle avec les radicaux des hydracides.

En contact avec le potassium ou le sodium, l'eau d'hydrate de l'alcool est décomposée; il y a dégagement de gaz hydrogène et production d'oxide de potassium ou de sodium, qui forme une combinaison cristallisable avec l'éther.

L'alcool absolu dissout $^1/_{240}$ de phosphore, et $^1/_{200}$ de soufre. Ces dissolutions ne sont pas employées en médecine.

Préparations alcooliques ou teintures employées en médecine.

Alcool ammoniacal. — L'alcool absorbe beaucoup de gaz ammoniac à la température ordinaire.

La dissolution que l'on prépare en pharmacie, s'obtient en mélangeant 1 partie d'ammoniaque avec 2 parties d'alcool absolu (*liquor ammoniaci vinosus*).

Teinture d'iode. — L'alcool dissout une grande quantité d'iode à la température ordinaire. Cette dissolution est d'un brun foncé, possède l'odeur et la saveur âcre de l'iode, et abandonne presque

tout l'iode lorsqu'on l'étend d'eau. Elle se transforme avec le temps en éther hydriodique.

Il faut l'employer intérieurement avec précaution, car elle peut facilement occasionner des accidents fâcheux.

Teinture de potasse. — Cette solution est connue depuis le quinzième siècle. BASILE VALENTIN en fait déjà mention à cette époque; c'est la même dont HOFFMANN proposa l'usage en 1722, elle était connue alors sous le nom de teinture stibiée. On l'obtenait en faisant digérer avec de l'alcool le résidu provenant de la déflagration de parties égales de sulfure d'antimoine et de salpêtre. Comme l'antimoine n'entre pas en dissolution, on prépare maintenant cette teinture directement en dissolvant la potasse caustique dans l'alcool. On prend à cet effet 1 partie d'hydrate de potasse bien sec, 6 parties d'alcool absolu, et on fait digérer le mélange jusqu'à ce que plus rien ne se dissolve.

L'hydrate de potasse se dissout dans l'alcool par la simple agitation, en produisant beaucoup de chaleur; si l'on chauffe le mélange, il prend une teinte brune peu favorable. Après que le tout s'est dissous, on sépare par décantation la liqueur claire du résidu, et on la conserve dans des flacons bien bouchés. Sa couleur est d'un brun clair, et devient de plus en plus foncée avec le temps, par l'action décomposante que la potasse exerce sur l'alcool; il se forme dans ce cas de la résine d'aldéhyde, de l'acide acétique et de l'acide formique.

Cette teinture possède l'odeur de l'alcool, et une saveur alcaline très caustique.

Pour en reconnaître le degré de concentration, il faut la neutraliser par un acide; la couleur seule ne peut rien annoncer d'avance.

Gouttes d'Hoffmann. — On obtient cette liqueur, qu'HOFFMANN fit connaître au commencement du dix-huitième siècle, en mélangeant 3 parties d'alcool pur avec 1 partie d'éther. On peut aussi la préparer directement en distillant un mélange de 1 partie d'acide sulfurique avec 4 parties d'alcool, et en rectifiant le produit comme il a été dit plus haut.

Ses propriétés se rapprochent beaucoup de celles de l'éther; néanmoins sa saveur et son odeur sont moins fortes, et rappellent

en même temps celles de l'alcool. Mélangée avec son volume d'eau, elle abandonne de l'éther; une plus grande quantité d'eau la dissout sans la troubler.

Pour être pure, elle doit avoir une odeur franche d'éther et d'alcool, et ne pas rougir le tournesol; l'eau ne doit pas en séparer d'huile ni la troubler; enfin elle doit s'évaporer facilement et tout à fait déjà à la température ordinaire. Mélangée avec son volume d'acétate de potasse, il doit s'en séparer $^1/_4$ de volume d'éther.

Gouttes d'or de Lamotte. — BESTUSCHEFF composa cette liqueur en 1725, et la vendit comme remède secret; elle était connue alors sous le nom de *tinctura tonica nervina Bestuscheffi.* DE LAMOTTE apprit le secret d'un des collaborateurs de BESTUSCHEFF et le répandit en France. On croyait pendant longtemps que cette teinture renfermait de l'or, jusqu'à ce qu'enfin l'impératrice CATHERINE fît acheter le secret aux héritiers de BESTUSCHEFF, et publiât la manière de la préparer. La préparation originale est très longue et présente beaucoup de détails; elle a été beaucoup simplifiée par KLAPROTH, BUCHHOLZ, TROMMSDORFF et d'autres savants.

La manière la plus simple pour préparer ce remède, consiste à agiter pendant 2 heures des parties égales d'éther et de perchlorure de fer, liquéfié spontanément à l'air, et à séparer ensuite la dissolution éthérée de la dissolution aqueuse au moyen d'un entonnoir à robinet. On l'obtient également en secouant 1 partie de perchlorure de fer cristallisé ou en dissolution, avec 4 parties d'éther, et en séparant les deux couches qui se produisent. On mélange ensuite la dissolution éthérée de perchlorure de fer avec 2 parties d'esprit de vin, et on l'expose aux rayons du soleil, dans des vases de verre blanc, étroits et longs, jusqu'à ce que la liqueur soit complétement décolorée.

Cette dissolution incolore renferme les produits de la décomposition réciproque du perchlorure de fer et de l'éther (Voyez *Solution éthérée de perchlorure de fer*). L'esprit de vin que l'on ajoute retient un peu de protochlorure de fer en dissolution.

La liqueur récemment préparée est incolore, mais elle prend peu à peu une belle couleur jaune d'or, quand on la conserve dans un endroit obscur et qu'on l'ouvre de temps à autre; sa saveur

est très prononcée, elle est en même temps éthérée et ferrugineuse. Elle renferme du protochlorure de fer, de l'éther, de l'alcool et un peu d'éther chlorhydrique et peut-être aussi de l'aldéhyde.

Quand elle est pure, elle est ou incolore ou d'un jaune d'or, mais pas brune; elle ne doit pas abandonner de dépôt ocreux par l'action de la lumière. Si la saveur en est acide, cela indique qu'elle contient de l'acide chlorhydrique libre; traitée par une solution alcaline, elle doit produire un précipité blanc ou vert bleu sale, mais pas jaune. L'acide sulfhydrique, en présence d'un acide libre, n'en doit pas foncer la couleur. Cette liqueur est employée en médecine, soit intérieurement, soit extérieurement, mais il ne faut pas l'administrer avec d'autres substances, qui pourraient former des combinaisons insolubles avec le chlore et décomposer les sels de fer.

Chlorure d'éthyle.

Formule : $C_4 H_{10} Cl_2 = Ae\, Cl_2$.
Synonyme : *éther chlorhydrique ou hydrochlorique.*
Il renferme :

		En 100 parties.
4 at. de carbone	= 305,740 —	37,71
10 at. d'hydrogène	= 62,397 —	7,69
2 at. de chlore	= 442,650 —	54,60
1 at. de chlorure d'éthyle	= 810,787 —	100,00

Le chlorure d'éthyle se forme toutes les fois que l'alcool ou l'éther viennent en contact avec l'acide chlorhydrique, en distillant plusieurs chlorures métalliques peu stables, tels que le chlorure d'antimoine, d'étain, de platine, etc., avec l'alcool; dans ce dernier cas, l'éther renferme une certaine quantité d'aldéhyde; on l'obtient également en distillant l'acétate, l'oxalate et d'autres sels d'oxide d'éthyle avec l'acide chlorhydrique.

Pour le préparer, on sature de l'alcool par du gaz acide chlorhydrique et on distille au bain-marie; on dirige le produit dans un flacon contenant de l'eau et entouré d'eau à 20° ou 25°, et de là dans un autre récipient entouré de glace.

On l'obtient aussi en distillant un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré, 2 parties d'alcool et 4 parties de sel marin fondu. Pour rendre le produit exempt d'eau et d'alcool, on le

fait digérer avec du chlorure de calcium, dans le flacon entouré de glace. Au bout de 24 heures, on le décante dans des flacons qui bouchent bien et que l'on conserve renversés.

C'est un liquide incolore d'une odeur aromatique pénétrante, un peu alliacée. Sa pesanteur spécifique est de 0,874 à 5°, il bout à 11°, ne rougit pas le tournesol, se dissout dans 24 parties d'eau et produit une dissolution qui possède une saveur fraîche et aromatique; il ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent et brûle avec une flamme très lumineuse, bordée de vert, en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique. En passant à travers un tube incandescent, il se décompose en volumes égaux de gaz oléfiant et de gaz acide chlorhydrique. En exposant un mélange de sa vapeur et de chlore gazeux pendant 24 heures à l'obscurité, et ensuite aux rayons du soleil, il se décompose en produisant une série de corps chlorés, du chlorure de carbone ($C_4 Cl_{12}$) et de l'acide chorhydrique (Laurent, Regnault. Voir *Corps chlorés dérivés du chlorure d'éthyle*). Les hydrates alcalins le décomposent à la longue en formant un chlorure métallique et de l'hydrate d'oxide d'éthyle (alcool). En contact avec une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, il produit du chlorure de potassium et du sulfure d'éthyle; avec le sulfhydrate de sulfure de potassium, il donne du mercaptan (Regnault).

Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool.

Bromure d'éthyle.

Formule : $C_4 H_{10} Br_2 = Ae\ Br_2$.

Synonyme : *éther bromhydrique* ou *hydrobromique*.

Il renferme :

1 at. d'éthyle	=	368,14 —	27,32
1 équiv. de brome	=	978,30 —	72,68
1 at. de bromure d'éthyle	=	1346,44 —	100,00

La découverte du bromure d'éthyle est due à Sérullas.

On l'obtient en distillant un mélange de 1 partie de brome, 4 parties d'alcool et $^1/_8$ de phosphore. A cet effet, après avoir dissous d'abord le brome dans l'alcool, dans une cornue tubulée qui communique avec un réfrigérant convenable, on introduit le

phosphore dans le mélange. Quand le développement de chaleur, qu'occasionne le phosphore en se dissolvant, a cessé, on distille à l'aide d'une douce chaleur. En ajoutant de l'eau au produit, l'éther se sépare.

C'est un liquide incolore, très volatil, d'une odeur éthérée très pénétrante; il est plus pesant que l'eau, et se mêle avec l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il ne se décompose pas par le contact de l'eau.

Iodure d'éthyle.

Formule : $C_4\ H_{10}\ J_2 = Ae\ J_2$.
Synonyme : *éther iodhydrique.*
Il a été découvert par GAY LUSSAC et renferme:

1 at. d'éthyle	=	368,14	—	18,90
1 équiv. d'iode	=	1947,64	—	81,10
1 at. d'iodure d'éthyle	=	2315,78	—	100,00

On l'obtient en distillant de l'alcool saturé de gaz acide iodhydrique, ou bien un mélange d'iodure de phosphore et d'alcool, comme dans la préparation précédente. C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée et pénétrante; il bout à 71,5°. Chauffé avec de l'eau jusqu'à l'ébullition, la température du mélange ne s'élève guère à plus de 64,8° C.; sa pesanteur spécifique est de 1,9206; il s'enflamme difficilement. En faisant passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine incandescent, elle est décomposée en iode, carbone et un nouveau corps qui renferme de l'iode et du carbone, qui est peu volatil et insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis; ce dernier corps n'a pas été étudié.

L'iodure d'éthyle ne mouille pas le verre; il devient rouge à l'air, en mettant de l'iode en liberté. Il se mêle avec l'alcool et l'éther.

Dans la formation du bromure ou de l'iodure d'éthyle, au moyen du bromure ou de l'iodure de phosphore, ces derniers se décomposent avec l'eau de l'hydrate d'oxide d'éthyle; il se forme d'un côté un acide phosphorique ou phosphoreux, et de l'autre de l'acide bromhydrique ou iodhydrique, qui, à l'état naissant, se décompose à son tour avec l'éther, en produisant de l'eau

et du bromure ou de l'iodure d'éthyle. On peut également admettre que le bromure ou l'iodure de phosphore s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'éther, et cède 1 équivalent d'iode ou de brome à l'éthyle. En représentant l'action de cette manière, 3 atomes d'alcool et 1 atome d'iodure de phosphore donnent 1 atome d'acide phosphoreux hydraté, et 3 atomes d'iodure d'éthyle :

$$3\ Ae\ O,\ 3\ aq. + P_2\ J_6 = 3\ Ae\ J_2 + P_2\ O_3,\ 3\ aq.$$

Sulfure d'éthyle.

Formule : $C_4\ H_{10}\ S = Ae\ S$.
Synonyme : *Éther sulfhydrique.* Découvert par REGNAULT.

1 atome d'éthyle	= 368,140 —	64,66
1 atome de soufre	= 201,165 —	35,34
1 atome de sulfure d'éthyle	= 569,305 —	100,00

En ajoutant du chlorure d'éthyle à une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, il y a action réciproque : les deux corps se décomposent peu à peu, il se précipite du chlorure de potassium, tandis que le liquide retient du sulfure d'éthyle. C'est un liquide incolore, qui bout à 75°. La densité de sa vapeur est de 3,13 (REGNAULT).

L'éther sulfhydrique se forme aussi, d'après DOEBEREINER, quand on dissout du sulfure de fer dans l'alcool saturé de gaz chlorhydrique; en ajoutant de l'eau, l'éther se précipite.

D'après LOEWIG, on doit l'obtenir en distillant du sulfure de potassium (K S) ou de barium (Ba S), avec du sulfate d'oxide d'éthyle et de potasse.

Cependant la formation de ce corps, d'après ces deux dernières méthodes, est encore bien douteuse, car les deux chimistes qui s'en sont occupés, n'en ont fait connaître ni propriétés, ni densité, ni point d'ébullition.

Sulfhydrate de sulfure d'éthyle ou mercaptan.

Formule : $C_4\ H_{10}\ S + S\ H_2 = Ae\ S + S\ H_2$.

Il renferme, d'après les analyses de J. L. :

1 at. d'éthyle	= 368,140	C	—	39,850
2 at. d'hydrogène	= 12,479	H	—	9,563
2 at. de soufre	= 402,330	S	—	51,387
1 at. de mercaptan	= 782,949			100,000

On l'obtient en distillant au bain-marie une dissolution concentrée de sulfate d'oxide d'éthyle et de chaux, d'une pesanteur spécifique de 1,28, mélangée avec une solution de potasse de même densité et saturée préalablement par du gaz sulfhydrique. Il faut avoir soin de refroidir le récipient. Le produit qui passe renferme un excès d'acide sulfhydrique, d'alcool et d'eau, dont on le purifie en le soumettant à une nouvelle distillation sur une petite quantité d'oxide de mercure, et le faisant digérer avec du chlorure de calcium.

Il a été découvert par ZEISE.

C'est un liquide incolore et transparent, fluide comme l'éther, d'une odeur d'oignons pénétrante et insupportable; il bout à 36°,2 (d'après ZEISE, à 62° - 63°). Sa pesanteur spécifique est de 0,842 à 15°, et de 0,835 à 21°; il est très inflammable et brûle avec une flamme bleue. Il se mêle avec l'alcool et l'éther, est peu soluble dans l'eau, sans réaction sur les couleurs végétales, et se prend en lamelles, quand on l'expose à un grand froid.

Il dissout le soufre, le phosphore et l'iode.

Le caractère chimique de cette combinaison se déduit de sa constitution; c'est la combinaison sulfurée qui correspond à l'alcool :

$$\text{Alcool} = Ae\,O + O\,H_2$$
$$\text{Sulfhydrate de sulfure d'éthyle} = Ae\,S + S\,H_2$$

L'eau de combinaison joue dans l'alcool le rôle d'un acide faible comme dans les bases hydratées; dans le mercaptan, cette eau est remplacée par la combinaison sulfurée correspondante, c'est-à-dire, par l'acide sulfhydrique.

En traitant le sulfhydrate de sulfure d'éthyle par des oxides métalliques, l'hydrogène de l'acide sulfhydrique est remplacé par un équivalent de métal; il se forme des sulfures métalliques qui

s'unissent au sulfure d'éthyle, en produisant ainsi des sulfosels plus ou moins stables.

Des combinaisons analogues prennent naissance, lorsque l'acide sulfhydrique est remplacé par d'autres sulfures acides ; cependant, la tendance du sulfure d'éthyle à se combiner avec les sulfures métalliques diminue à mesure que ceux-ci se rapprochent des bases par leurs caractères chimiques. L'hydrate de potasse et celui de soude n'exercent pas d'action sensible sur le mercaptan, tandis que l'oxide de mercure et celui d'or sont instantanément transformés en sulfures métalliques, qui se combinent avec le sulfure d'éthyle. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. Tous ces sulfosels, celui d'or excepté, sont décomposés par l'acide sulfhydrique, qui, étant le sulfure le plus acide, élimine les sulfures métalliques et en prend la place.

Dans la formation du mercaptan, le sulfate double d'oxide d'éthyle et de chaux, et le sulfhydrate de sulfure de potassium, se décomposent réciproquement en produisant du sulfate de potasse, du sulfate de chaux et du sulfhydrate de sulfure d'éthyle. Le potassium du sulfhydrate de sulfure de potassium prend la place de l'éthyle dans le sulfate double d'oxide d'éthyle et de chaux, et est remplacé à son tour dans la première combinaison par l'éthyle.

L'équation suivante rend parfaitement compte de cette décomposition :

$$SH_2, SK + (2\ SO_3, \mathit{Ae}O + \mathit{Ca}\ O) = SH_2, S\mathit{Ae}$$
$$+ (2\ SO_3, KO + \mathit{Ca}\ O).$$

Voir l'*Addition*, page 602.

Sulfosels formés par le sulfure d'éthyle.

Synonyme : *mercaptides.*

On se procure en général ces composés, en traitant directement le sulfhydrate de sulfure d'éthyle par les oxides, les chlorures ou les oxisels correspondant aux sulfures métalliques que l'on veut combiner.

L'oxigène de l'oxide métallique se combine avec l'hydrogène de l'acide sulfhydrique, en formant de l'eau, tandis que le métal prend la place de l'hydrogène enlevé. Les combinaisons du sulfure d'éthyle avec les sulfures de potassium et de sodium ne peuvent s'obtenir

que par le contact immédiat du potassium ou du sodium avec le sulfhydrate de sulfure d'éthyle; il y a dégagement d'hydrogène et formation de composés blancs cristallins, de sulfure d'éthyle et de sulfure de potassium ou de sodium. L'eau décompose ces derniers en potasse ou soude, en régénérant du sulfhydrate de sulfure d'éthyle.

Les combinaisons du sulfure d'éthyle avec les sulfures de plomb, de cuivre, de mercure et d'or, sont indécomposables par les alcalis et la plupart des acides; elles sont insolubles dans l'eau.

Sulfure double d'éthyle et de plomb.— Formule : $Ae\,S + Pb\,S$.

Ce sel cristallise en petites lames ou aiguilles jaune citron.

Sulfure double d'éthyle et de mercure.—Formule : $Ae\,S + Hg\,S$

C'est une masse blanche cristalline, grasse au toucher; elle fond entre 85° et 87° en un liquide transparent, se dissout dans l'alcool et cristallise de cette dissolution. Soumise à la distillation sèche, elle se décompose en cinabre, mercure métallique et un liquide volatil et incolore, qui n'a pas été étudié.

Sulfure double d'éthyle et d'or. — Formule : $Ae\,S + Au_2\,S$.

On l'obtient sous la forme d'un précipité abondant, incolore et gélatineux, qui, chauffé, donne un liquide incolore, en laissant un léger résidu d'or métallique et de soufre.

Bisulfure d'éthyle.

Formule : $Ae\,S_2$ (Pyrame Morin).

Par la distillation d'un mélange de sulfate double d'oxide d'éthyle et de potasse, et de persulfure de potassium, on obtient une matière huileuse jaune, désignée par Zeise sous le nom de *Thialoel;* on la purifie par des distillations réitérées. Ainsi préparé, à l'état pur, le bisulfure d'éthyle est huileux, limpide et possède une odeur alliacée très forte; il est insoluble dans l'eau, sans action sur les couleurs végétales. Son point d'ébullition est à 51°, sa densité, à l'état liquide, est à peu près celle de l'eau. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, et ces dissolutions sont précipitées par l'acétate de plomb et par le sublimé corrosif. L'oxide de mercure s'y combine peu à peu en formant une masse jaune. Il est décomposé par la potasse caustique et par l'acide nitrique. L'analyse a donné 39,381 carbone, 8,266 d'hydrogène et 62,648 de soufre, nombres qui correspondent très exactement à la formule : $C_4\,H_{10}\,S_2$.

Séléniure d'éthyle.

D'après LOEWIG, ce corps se produit lorsqu'on distille du séléniure de potassium avec du sulfate d'éthyle et de potasse.

Cyanure d'éthyle.

Formule : $Ae\,Cy_2$.

Synonyme : *éther cyanhydrique.*

La découverte de ce corps est due à PELOUZE.

On l'obtient en exposant un mélange sec de parties égales de sulfate d'éthyle et de potasse et de cyanure de potassium à une douce chaleur toujours croissante.

Le produit que l'on retire ainsi doit être rectifié à une chaleur très modérée sur du chlorure de calcium.

C'est un liquide incolore, d'une odeur d'ail insupportable. Il bout à 82°, sa pesanteur spécifique est de 0,7; l'oxide de mercure le décompose, tandis que les alcalis sont sans action sur lui; il est inflammable, se mêle avec l'alcool et l'éther, et ne se dissout que très peu dans l'eau. Il est très vénéneux. Voici comment il se produit : l'oxide d'éthyle du sulfate double d'éther et de potasse et le cyanure de potassium se décomposent réciproquement; il se forme d'un côté de la potasse, qui reste combinée avec le second atome d'acide sulfurique du sulfate double, et de l'autre du cyanure d'éthyle qui distille :

$$(2\,SO_3,\ AeO + KO) + Cy_2K = 2\,(SO_3,\ KO) + Cy_2\,Ae.$$

Sulfocyanure d'éthyle.

En distillant un mélange de sulfocyanure de potassium, d'alcool et d'acide sulfurique, on obtient un liquide oléagineux, très pesant, qui possède une odeur insupportable, et un résidu de sulfate de potasse et d'ammoniaque.

Ce liquide néanmoins ne paraît pas renfermer de combinaison cyanurée.

SELS FORMÉS PAR L'OXIDE D'ÉTHYLE.

L'oxide d'éthyle forme, avec les acides, des sels neutres et des sels acides. En les neutralisant, il suit les lois générales de la capacité de saturation des acides.

Les sels neutres d'oxide d'éthyle n'exercent aucune réaction sur les couleurs végétales; ils se distinguent des sels inorganiques, en ce que, à la température ordinaire, l'acide et l'oxide d'éthyle n'y peuvent pas être remplacés par un autre acide ou une autre base, par double décomposition. Ainsi, par exemple, l'oxalate d'oxide d'éthyle ne donne pas de précipité d'oxalate de chaux, quand on y ajoute une dissolution alcoolique de chlorure de calcium.

En présence d'hydrates alcalins, ces sels se décomposent à la température ordinaire, et plus rapidement encore par l'intervention de la chaleur; l'alcali se combine avec l'acide, et l'éther, mis en liberté, se porte sur l'eau de combinaison de l'alcali et se dégage à l'état d'alcool.

Plusieurs de ces sels neutres ne sont décomposés qu'en partie par les alcalis ou les oxides métalliques, de sorte qu'il se forme des sels doubles qui renferment de l'oxide d'éthyle et une base métallique. Tous les sels doubles ainsi produits sont solubles dans l'eau, ils présentent le même caractère que les sels neutres, c'est-à-dire leurs acides ne sont pas décelés par les réactifs ordinaires. Leurs propriétés se rapprochent de celles des combinaisons doubles que l'oxide de chrome et d'autres bases forment avec l'acide oxalique, et dans lesquelles l'acide oxalique ne peut pas être découvert au moyen des sels de chaux. L'oxide métallique de ces sels doubles peut être remplacé par d'autres oxides métalliques; on peut l'enlever par un acide pour lequel il a plus d'affinité, et il est alors remplacé par un équivalent d'eau, en produisant un sel acide d'oxide d'éthyle.

Les sels acides d'oxide d'éthyle possèdent une certaine stabilité quand ils sont concentrés; on peut les chauffer à 100° sans qu'ils se décomposent. Plusieurs d'entre eux, dont l'acide donne un hydrate peu ou point volatil, se décomposent à une température plus élevée, en éther qui s'échappe et acide qui reste dans le résidu à l'état d'hydrate. Quand on étend ces sels de beaucoup d'eau, ils se décomposent à la température ordinaire, et plus rapidement encore par la chaleur; il se forme un hydrate de l'acide, tandis que l'éther qui se sépare se combine avec l'eau, en donnant naissance à de l'alcool.

Lorsqu'on chauffe du sulfate acide d'oxide d'éthyle très con-

centré avec des dissolutions de plusieurs autres acides, il arrive en général que ces derniers s'emparent de l'oxide d'éthyle pour former des sels neutres, tandis que l'hydrate d'acide sulfurique reste dans le résidu. Ainsi, par exemple, lorsqu'on traite un mélange d'acide sulfurique et d'alcool par de l'acide mucique, oléique ou stéarique, on obtient du mucate, de l'oléate ou du stéarate d'oxide d'éthyle.

Quand on distille des combinaisons acides d'oxide d'éthyle bien concentrées, avec d'autres sels dont les acides sont volatils et forment des combinaisons volatiles avec l'oxide d'éthyle, l'acide du sel d'oxide d'éthyle se combine avec la base de l'autre sel, tandis que l'acide volatil se combine avec l'oxide d'éthyle et distille avec ce dernier; c'est de cette manière que l'on prépare tous les sels neutres d'oxide d'éthyle et d'acides volatils. En distillant du sulfate acide d'oxide d'éthyle avec de l'acétate, ou du formiate de potasse, on obtient de l'acétate neutre ou du formiate neutre d'oxide d'éthyle et du sulfate acide de potasse.

Les sels doubles d'oxide d'éthyle, soumis à la distillation avec certains acides, se décomposent en sel acide à base métallique qui reste dans le résidu, et sel neutre d'oxide d'éthyle, renfermant le nouvel acide. En chauffant du sulfate d'éthyle et de potasse avec l'hydrate d'acide œnanthique ou l'hydrate d'acide acétique, il se forme de l'œnanthate ou de l'acétate neutre d'oxide d'éthyle et du sulfate acide de potasse.

Le chlorure de benzoïle, chauffé avec de l'alcool, se décompose, aux dépens de l'eau de combinaison de ce dernier, en acide chlorhydrique et acide benzoïque qui se combine avec l'oxide d'éthyle, mis en liberté, pour former du benzoate neutre d'oxide d'éthyle.

Sulfate acide d'oxide d'éthyle.

Formule : $2\,SO_3 + Ae\,O$.

Synonymes : *acide éthérosulfurique, acide sulfovinique.*

La combinaison neutre d'oxide d'éthyle et d'acide sulfurique n'a pas encore été obtenue; le sel acide est connu sous le nom d'acide éthérosulfurique ou sulfovinique.

On le prépare directement en dirigeant des vapeurs d'éther dans l'hydrate d'acide sulfurique, tant qu'il s'en dissout. En ajoutant de l'eau, après quelques heures, l'éther qui est en excès se sépare,

tandis qu'une autre portion reste en combinaison avec l'acide sulfurique. On peut encore se le procurer plus facilement, et en grande quantité, en chauffant un mélange d'acide sulfurique concentré avec de l'alcool. Dans le dernier cas, l'acide sulfurique décompose l'alcool et se combine avec l'éther; l'eau de l'alcool et de l'acide sulfurique reste en combinaison avec le nouveau produit.

Voici quelques observations, relatives à la formation de l'acide sulfovinique, qu'il importe de noter :

A.) L'acide sulfurique hydraté, étendu de 55 pour cent d'eau, contenant par conséquent 1 atome d'acide anhydre pour 4 atomes d'eau, ne produit pas cette décomposition à la température ordinaire : la réaction n'a lieu que si l'on fait bouillir le mélange.

B.) La quantité de sulfate acide d'oxide d'éthyle formé, diminue par le refroidissement du mélange maintenu en ébullition, et le produit éprouve une décomposition subséquente, quand on l'étend d'eau.

C.) Dans ce cas, l'oxide d'éthyle se sépare de nouveau de l'acide, et se combine avec l'eau pour former de l'alcool.

D.) Un mélange de 9 parties d'acide sulfurique hydraté et de 5 parties d'alcool de 85 centièmes, chauffé jusqu'à l'ébullition, renferme exactement les éléments de 2 atomes d'acide sulfurique hydraté, 1 atome d'éther, ou bien 1 atome de sulfate acide d'oxide d'éthyle anhydre et 4 atomes d'eau.

On suppose ordinairement que les 2 atomes d'acide sulfurique hydraté se décomposent avec 1 atome d'alcool, de telle façon que la moitié seulement de l'acide se combine avec l'éther, et qu'alors le mélange contient en même temps de l'acide sulfurique étendu de 4 atomes d'eau et du sulfate acide d'oxide d'éthyle anhydre, la moitié de l'alcool restant à l'état libre. Cette manière de se représenter la réaction est tout à fait inadmissible.

E.) En effet, si le sulfate acide d'oxide d'éthyle possède une composition analogue à celle des autres sels doubles, il faut qu'il renferme, outre l'oxide d'éthyle, une certaine quantité d'eau qui occupe la place du second atome de base. Tout nous porte à croire d'ailleurs que le sulfate acide d'oxide d'éthyle a autant d'affinité pour l'eau que l'acide sulfurique, qui constitue un de ses éléments. Or, dans ce cas, le mélange devrait renfermer un

acide sulfurique avec moins de 4 atomes d'eau ; mais un acide d'une telle force ne peut pas exister à côté de l'alcool libre sans le décomposer, c'est-à-dire sans former du sulfate acide d'oxide d'éthyle (Voyez *A.*).

F.) Un mélange de 100 parties d'acide sulfurique hydraté, 48 parties d'alcool et 18 $^1/_2$ parties d'eau (c'est-à-dire de 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome d'éther et 6 atomes d'eau), bout à 140°. Si ce mélange ne contenait que la moitié de l'acide sulfurique à l'état de sulfate acide d'oxide d'éthyle, il devrait renfermer de l'acide sulfurique à 6 atomes d'eau, et en outre de l'alcool libre ; mais un acide étendu à ce point bout déjà à 106°.

G.) Quand on fait entrer un courant de chlore gazeux sec dans ces deux mélanges, il ne se forme point d'acide chlorhydrique. Or, l'alcool libre bout à 78°, et est immédiatement décomposé par le chlore en acide chlorhydrique et d'autres produits chlorés ; les sels d'oxide d'éthyle, au contraire, n'éprouvent aucune modification par le chlore : donc le mélange éthérifiant ne renferme point d'alcool libre. D'un autre côté, ce mélange renferme de l'acide sulfurique et de l'éther, dans les proportions convenables pour former le sulfate acide d'oxide d'éthyle ; par conséquent il ne peut pas contenir de l'acide sulfurique libre, et doit être envisagé comme une combinaison de bisulfate d'oxide d'éthyle avec de l'eau.

H.) Lorsqu'on chauffe ce mélange au-dessus de 140°, le sulfate acide d'oxide d'éthyle se décompose en éther et eau qui distillent ; l'éther, en prenant la forme gazeuse, produit dans le liquide un mouvement semblable à l'ébullition. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique, il faut élever la température jusqu'à 150° ou 160° pour produire la décomposition. Un grand excès d'acide sulfurique charbonne le mélange ; on n'obtient qu'une quantité très minime d'éther ; la plus grande partie est décomposée en donnant naissance à d'autres produits.

I.) Quand on ajoute au mélange éthérifiant de l'alcool, celui-ci distille à l'état anhydre jusqu'à ce que la température du mélange ait atteint 126° ou 127° ; à cette époque, il passe un peu d'éther. Le sulfate acide d'oxide d'éthyle commence par conséquent à se décomposer à 127° quand il y a un excès d'alcool. En ajoutant

une quantité d'eau telle que le point d'ébullition du mélange se trouve au-dessous de 126°, on n'obtient point d'éther, mais seulement de l'alcool.

K.) En dirigeant un courant d'air sec dans le mélange chauffé à 140°, le point d'ébullition s'abaisse jusqu'à 134°; en examinant ce qui a été entraîné par l'air, on trouve que ce n'est que de l'alcool. Voici comment cela s'explique :

L.) Quand on chauffe le mélange au-delà de 140°, le sulfate acide d'oxide d'éthyle se décompose en éther qui se dégage, et acide sulfurique qui reste mélangé avec la partie non décomposée.

M.) Que l'on s'imagine maintenant chaque particule de sulfate acide d'oxide d'éthyle comme étant composée d'éther, d'acide sulfurique anhydre et d'eau, il est évident que l'acide sulfurique anhydre, au moment que l'éther l'abandonne, doit s'emparer de toute l'eau, soit libre, soit combinée, avec laquelle il se trouve en présence.

N.) Ainsi, au moment que l'éther est mis en liberté, l'acide sulfurique également libre empêche l'éther de s'emparer de l'eau pour repasser à l'état d'alcool. La vapeur d'éther, en traversant le sulfate acide d'oxide d'éthyle aqueux, fait vaporiser une certaine quantité d'eau, de sorte que, dans ce cas encore, il ne peut y avoir combinaison de l'éther avec l'eau.

La surface du liquide en ébullition possède la température à laquelle le sulfate acide d'oxide d'éthyle se décompose; mais, à ce degré de chaleur, son eau de combinaison n'est pas fixe non plus; de sorte que, dans le même moment, il y a vaporisation d'eau et formation de vapeurs d'éther, par décomposition du sulfate : l'un et l'autre produits se rencontrant alors à l'état naissant, se combinent pour former de l'alcool.

L'alcool que l'on obtient provient par conséquent de la surface du liquide, et l'éther de la décomposition qui s'opère dans l'intérieur de celui-ci. Ceci nous explique pourquoi on n'obtient point d'éther, si le liquide ne bouillonne pas, quelle que soit sa température, et qu'on ne retire que de l'alcool quand on dirige un courant d'air dans le mélange chaud, car dans ce cas il se passe dans l'intérieur du liquide la même décomposition que l'on observe à sa surface, dans les circonstances ordinaires.

La tension de la vapeur d'eau qui se forme par vaporisation, c'est-à-dire la quantité de vapeur qui se produit à une température donnée, croît en raison de la quantité d'eau que contient le sulfate acide d'oxide d'éthyle. Un sulfate acide d'oxide d'éthyle qui renferme 4 atomes d'eau, en abandonnera moins à 140° qu'un autre qui contiendrait 5 ou 6 atomes d'eau. Ce fait peut nous rendre compte des phénomènes suivants :

En distillant le mélange éthérifiant dont nous venons de parler et qui renferme :

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 at. d'acide sulfurique}\\ \text{1 at. d'éther}\end{array}\right\} + \text{4 at. d'eau,}$$

il passe à 140° de l'éther, de l'eau et de l'alcool ; les premières portions renferment 100 parties d'éther pour 19 parties d'eau.

La pesanteur spécifique du produit obtenu est de 0,758.

La quantité d'eau distillée est par conséquent moindre que celle qu'il faudrait pour former de l'alcool avec l'éther, savoir : 100 parties d'éther pour 22,36 parties d'eau.

Le produit que l'on obtient en distillant un mélange de :

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 at. d'acide sulfurique}\\ \text{1 at. d'éther}\\ \text{5 at. d'eau}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{100 part. d'ac. sulfur. (hydraté)}\\ \text{48 parties d'alcool}\\ \text{18 }^1/_2\text{ parties d'eau}\end{array}\right.$$

possède une pesanteur spécifique de 0,778 et renferme 100 d'éther pour 21,43 d'eau.

Un mélange composé de :

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 at. d'acide sulfurique}\\ \text{1 at. d'éther}\\ \text{6 at. d'eau}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{100 part. d'hydrat. d'ac. sulfur.}\\ \text{48 parties d'alcool}\\ \text{27 parties d'eau}\end{array}\right.$$

donne un liquide qui renferme de l'éther et de l'eau dans le rapport de 100 à 22 ; sa pesanteur spécifique est de 0,796 ou 0,798, ce qui est aussi près que possible de la pesanteur spécifique de l'alcool. Par conséquent, lorsque le mélange renferme 3 atomes d'eau pour 1 atome d'acide sulfurique, pour chaque volume d'éther qui s'échappe, il s'y vaporise un même volume de vapeur d'eau.

En supposant maintenant que la moitié du sulfate acide d'oxide d'éthyle de ce dernier mélange se décompose, nous aurons :

1 at. d'acide sulfurique } qui sont combinés à l'état de sul-
$^1/_2$ at. d'éther. } fate acide d'oxide d'éthyle.
1 at. d'acide sulfur. libre
5 $^1/_2$ at. d'eau

En ajoutant $^1/_2$ at. d'alcool à ce mélange, l'acide sulfurique libre le décompose de nouveau, et l'on aura le mélange primitif :

2 at. d'acide sulfurique
1 at. d'éther
6 at. d'eau.

Ce mélange fournira par la distillation de l'eau et de l'éther dans les proportions pour former de l'alcool. Il est évident que ces proportions ne changeront pas, si l'on fait arriver goutte à goutte de l'alcool dans le mélange, à mesure que ses éléments se dégagent à l'état d'éther et d'eau. De cette manière l'acide sulfurique conserve à l'infini la propriété de convertir l'alcool en éther et eau ; dans la préparation de l'éther on ne fait pas usage de l'alcool anhydre, mais d'un alcool aqueux de 85 à 90 centièmes ; par conséquent avec chaque goutte d'alcool, il entre dans l'acide sulfurique une quantité d'eau plus considérable que n'exige la proportion indiquée ci-dessus, savoir : 1 atome d'acide sulfurique pour 3 atomes d'eau.

Nous avons vu qu'un acide sulfurique qui contient 4 atomes d'eau, possède encore la propriété de décomposer l'alcool à l'aide de la chaleur, et de produire du sulfate acide d'oxide d'éthyle ; 2 atomes d'acide sulfurique se combinent dans ce cas avec 1 atome d'éther, et le sulfate acide d'oxide d'éthyle formé contient 9 atomes d'eau, l'alcool renfermant 1 atome, l'acide 8 atomes. Or, ce mélange, qui bout entre 124° et 127°, ne produit point d'éther, mais seulement de l'alcool.

Un hydrate d'acide sulfurique renfermant 1 atome d'acide anhydre, pour 4 $^1/_2$ atomes d'eau, bout à 124° ou 126°, c'est-à-dire au même point où la décomposition du sulfate acide d'oxide d'éthyle commence à s'opérer. Il est donc évident que lorsque l'on

chauffe jusqu'à l'ébullition cet acide hydraté combiné à l'éther, il devra se développer simultanément de la vapeur d'eau, à tous les points du liquide où l'éther est mis en liberté par la décomposition du sulfate. Mais lorsque l'éther et la vapeur d'eau se rencontrent à l'état naissant, ils se combinent en formant de l'alcool. Le maximum d'eau que puisse renfermer le sulfate acide d'oxide d'éthyle, pour donner de l'éther, est 9 atomes pour 2 atomes d'acide sulfurique; passé cette limite, on n'obtient plus d'éther par l'ébullition du mélange. Ainsi, lorsqu'on prépare de l'éther avec de l'alcool étendu, on obtient de l'éther jusqu'à ce que la quantité d'eau, qui arrive dans le mélange avec l'alcool, ajoutée à celle qui y est déjà, produise un mélange renfermant 1 atome d'acide sulfurique pour 4 $^1/_2$ atomes d'eau.

L'expérience a démontré que, lorsqu'on fait usage d'un mélange composé de 9 parties d'acide sulfurique et de 5 parties d'alcool de 90 centièmes, l'éthérification cesse dès que 31 parties d'alcool se sont écoulées dans la cornue; en continuant à y faire arriver de l'alcool, il ne distille que de l'alcool accompagné de quantités peu sensibles d'éther.

En admettant maintenant que toute l'eau de cet alcool reste combinée avec l'acide sulfurique, et que l'alcool seul distille à l'état d'éther et d'eau, le résidu que l'on obtiendra alors, devra renfermer un peu plus de 3 atomes d'eau pour 1 atome d'acide sulfurique anhydre; mais comme il distille au commencement une plus grande quantité d'éther, c'est-à-dire, plus qu'il n'en faut pour former de l'alcool avec l'eau qui l'accompagne, on peut considérer, sans commettre une grande erreur, que la quantité d'eau la plus avantageuse pour la préparation de l'éther est de 3 $^1/_2$ atomes à 4 atomes pour 1 atome d'acide sulfurique. Si l'alcool qu'on fait écouler dans le mélange est étendu au lieu d'être absolu, comme les deux liquides ne peuvent pas se mélanger immédiatement, il se forme dans certains points un mélange de 4 $^1/_2$ atomes d'eau pour 1 atome d'acide sulfurique, qui ne fournit point d'éther par l'ébullition, comme nous l'avons vu plus haut.

Quand le mélange éthérifiant contient un grand excès d'acide sulfurique, la décomposition du sulfate acide d'oxide d'éthyle est

retardée, et n'a lieu que lorsque les éléments de l'acide sulfurique réagissent eux-mêmes sur l'oxide d'éthyle. C'est ce qui arrive à 160°. Les principaux produits que l'on obtient alors, sont de l'acide sulfureux, du gaz oléfiant, de l'eau et du charbon; suivant les proportions, réagissantes il se forme quelquefois de l'acide acétique, et lorsque l'excès d'acide sulfurique est très considérable, on obtient de l'acide formique et du gaz oxide de carbone, quoique en petite quantité. Tant qu'il se dégage du gaz oléfiant, il ne se produit point de gaz acide carbonique. Le gaz oléfiant et l'acide sulfureux se dégagent en volumes égaux pendant la décomposition, ce qui explique la marche de la réaction. Les éléments de 1 atome de sulfate acide d'oxide d'éthyle se partagent de la manière suivante :

2 at. d'acide sulfureux,	$S_2 \quad O_4$
2 at. de gaz oléfiant,	$C_2 H_4$
3 at. d'eau,	$H_6 O_3$
2 at. de charbon, comme résidu,	C_2
	$S_2 C_4 H_{10} O_7$

Le carbone et l'eau sont les éléments de l'acide acétique; ainsi le résidu sera moins charbonneux à mesure qu'il se formera de l'acide acétique. L'acide sulfurique libre en excès, se convertit avec l'acide acétique en acide formique et acide sulfureux, et l'acide formique à son tour produit avec l'acide sulfurique du gaz oxide de carbone.

Il est probable que les éléments de l'acide sulfurique et de l'éther se réunissent d'abord à l'état d'acide éthionique ou iséthionique, et que c'est par la décomposition de ces derniers que naissent les produits que nous venons d'énumérer.

Ettling a trouvé dans le résidu un acide qui se rapproche beaucoup de l'acide iséthionique, mais sa formation ne change point les proportions des autres produits.

On obtient aussi dans cette décomposition une petite quantité de sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole; sa formation s'explique facilement, car il renferme les éléments du sulfate neutre d'oxide d'éthyle, moins 1 atome d'eau. Le charbon du résidu bien lavé présente une poudre noire extrêmement fine;

quand il est sec et qu'on le chauffe, il produit de l'eau et du soufre; le soufre néanmoins ne peut lui être enlevé ni par les alcalis ni par le sulfure de carbone.

Le sulfate acide d'oxide d'éthyle s'obtient à l'état de parfaite pureté, quand on chauffe légèrement du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole avec 4 parties d'eau. Le sel double est décomposé; l'éthérole se sépare, tandis que le sulfate acide d'oxide d'éthyle reste en combinaison avec l'eau.

On l'obtient aussi en ajoutant une quantité convenable d'acide sulfurique à du sulfate double d'oxide d'éthyle et de baryte; ou bien, en décomposant le sulfate d'oxide d'éthyle et de plomb, par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfate acide d'oxide d'éthyle est un liquide d'une saveur fort acide; quand il est étendu on ne peut le concentrer par l'évaporation ni à la température ordinaire, ni à un degré de chaleur plus élevé. Il forme un grand nombre de sels doubles avec les bases.

Sels doubles formés par le sulfate d'oxide d'éthyle.

Synonyme : *Sulfovinates.*

Quand on neutralise le sulfate acide d'oxide d'éthyle par des bases, on obtient des sels doubles qui renferment 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome d'oxide d'éthyle, et 1 équivalent de la base ajoutée. Ils sont tous solubles dans l'eau et l'alcool, et c'est pour cela que l'acide sulfurique qu'ils renferment ne peut pas être découvert par les réactifs ordinaires. Mais en les chauffant jusqu'à l'ébullition avec un peu d'acide chlorhydrique, il s'échappe de l'alcool avec les vapeurs d'eau, et dès lors la présence de l'acide sulfurique peut être facilement reconnue dans le résidu.

Ils se décomposent tous par la distillation sèche, en donnant, suivant le degré de chaleur, du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole, de l'alcool, de l'acide sulfureux, du gaz oléfiant et un résidu de sulfate mélangé de charbon; distillés avec de la chaux, à une température qui ne surpasse pas 150°, ils se décomposent complétement en sulfate, et les deux premiers produits mentionnés. En distillant le sel de baryte avec de l'acide

sulfurique à 4 atomes d'eau, on obtient un mélange d'éther et d'alcool.

La plupart de ces sels contiennent de l'eau de cristallisation qu'ils abandonnent à la température ordinaire, quand on les sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré.

Le sulfate double d'oxide d'éthyle et de potasse est le seul qui ne contienne point d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution concentrée d'un sulfovinate, le sel se décompose peu à peu et donne du sulfate acide ou bien du sulfate neutre et de l'acide sulfurique libre.

Quand on calcine un sulfovinate avec de l'hydrate de chaux ou de baryte, il se convertit en sulfate neutre fixe et alcool.

Un courant de chlore gazeux ne décompose pas les sulfovinates; l'acide sulfurique n'est pas mis en liberté. Les sels de potasse et de soude peuvent être sursaturés de potasse caustique et évaporés à la chaleur de l'ébullition sans se décomposer. Quand on les fond avec des alcalis hydratés secs, l'oxide d'éthyle est détruit et tout l'acide sulfurique reste en combinaison avec l'alcali.

On se procure ces différents sels en saturant un mélange bouillant de parties égales d'acide sulfurique et d'alcool de 85 centièmes par du lait de chaux, du carbonate de baryte ou de l'oxide de plomb; il se forme un sel double soluble de sulfate d'oxide d'éthyle et de chaux, de baryte et de plomb. Ces sels, traités par du carbonate de potasse, de soude et d'ammoniaque, donnent le sel double correspondant à base alcaline.

On prépare aussi ces sels en saturant directement le sulfate acide d'oxide d'éthyle, par d'autres oxides métalliques, ou bien en décomposant le sulfate double d'oxide d'éthyle et de baryte par des sulfates solubles; c'est ainsi que l'on opère pour avoir les sulfovinates de magnésie ou de manganèse.

Il est inutile d'entrer dans de plus amples détails sur les autres propriétés des sulfovinates, car elles ne présentent rien de très important.

Sulfate double d'oxide d'éthyle et de potasse.

Formule : $2\ SO_3$, Ae O, KO (Marchand).

Il cristallise en lames transparentes, incolores et anhydres,

semblables au chlorate de potasse, douées d'une saveur salée et en même temps douceâtre. Il est inaltérable à l'air, soluble dans un poids égal d'eau, soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'alcool anhydre et l'éther; au-dessus de 100° il se décompose sans entrer en fusion.

Sulfate double d'oxide d'éthyle et de baryte.

Formule : 2 SO_3, A*e* O, B*a* O, 2 *aq.* (MARCHAND).

Ce sel se présente sous forme de tablettes ou de prismes rhomboïdaux, incolores, transparents et inaltérables à l'air, d'une saveur très acide. Il se dissout dans un poids égal d'eau, est insoluble dans l'alcool froid, et peu soluble dans l'alcool chaud.

Il perd son eau de cristallisation, quand on le fait bouillir avec de l'alcool, ou bien qu'on l'expose à un courant d'air sec à 50°, ou bien encore dans le vide, à la température ordinaire. Le sel anhydre ne s'altère pas à 100°, tandis que le sel aqueux se décompose à cette température.

Sulfate double d'oxide d'éthyle et de chaux.

Formule : 2 SO_3, A*e* O, C*a* O, 2 *aq.* (SÉRULLAS, MARCHAND).

Il cristallise en lames hexagones allongées et minces. 5 parties de ce sel se dissolvent dans 4 parties d'eau à 17°. L'alcool le dissout à l'aide de la chaleur. D'après MARCHAND, il donne par la distillation sèche, entre autres produits, un corps volatil qui se mêle avec l'eau, l'alcool et l'éther.

Sulfate double d'oxide d'éthyle et de plomb (neutre).

Formule : 2 SO_3, A*e* O, P*b* O, 2 *aq.* (DUMAS, MARCHAND).

Il forme de grandes tables incolores, transparentes, très solubles dans l'eau et l'alcool, et présente une réaction acide. Il se décompose peu à peu spontanément, en abandonnant de l'éther et devient visqueux par suite de la formation de sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole.

Sel basique. — Formule : 2 SO_3, A*e* O, 2 P*b* O.

On l'obtient en faisant digérer le sel neutre précédent avec de

l'oxide de plomb ; c'est une masse blanche, non cristalline, très soluble dans l'eau et l'alcool. Il est sans action sur les couleurs végétales, et donne par la distillation de l'alcool, du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole, et les autres produits ordinaires.

Phosphate acide d'oxide d'éthyle.

Synonyme : *Acide éthérophosphorique ou phosphovinique.*

Formule : $P_2\ O_5$, $Ae\ O$, $2\ H_2\ O$.

Quand on mélange l'acide phosphorique hydraté avec de l'alcool, il se produit beaucoup de chaleur ; 1 des atomes d'eau de l'acide phosphorique hydraté est éliminé et remplacé par 1 atome d'oxide d'éthyle, d'où il résulte un sel avec 3 atomes de base, savoir : 1 atome d'oxide d'éthyle et 2 atomes d'eau qui tiennent lieu de 2 atomes de base ; ce sel possède une réaction très acide, et correspond aux phosphates ordinaires. Lorsque l'acide est étendu d'une quantité d'eau telle que sa pesanteur spécifique ne dépasse pas 1,2, il n'est plus en état de décomposer l'alcool (Pelouze).

On obtient ce corps à l'état pur, en décomposant le phosphate double d'oxide d'éthyle et de baryte par l'acide sulfurique. 100 parties de ce sel exigent 25,33 parties d'acide sulfurique hydraté. Après avoir filtré pour séparer le sulfate de baryte, on évapore la liqueur d'abord au bain-marie et ensuite dans le vide sur de l'acide sulfurique.

C'est un liquide incolore et sirupeux, d'une saveur mordicante et très acide ; il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. On peut le chauffer jusqu'à l'ébullition, sans qu'il se décompose, même quand il est étendu. Mais à une température plus élevée, il se décompose, lorsqu'il est bien concentré, en donnant d'abord de l'éther et de l'alcool, puis des gaz inflammables et un résidu charbonneux. Il coagule l'albumine. Quand il est très concentré, on parvient quelquefois à le faire cristalliser (Pelouze).

Sels doubles formés par le phosphate d'oxide d'éthyle.

Synonyme : *phosphovinates.*

Lorsqu'on traite le phosphate d'oxide d'éthyle par des oxides métalliques, les 2 atomes d'eau qu'il renferme sont enlevés et

remplacés par 2 équivalents de ces derniers. Les sels qui en résultent contiennent 3 atomes de base et s'expriment par la formule :

$$P_2\,O_5 + \left\{ \begin{matrix} Ae & O \\ 2M & O \end{matrix} \right.$$

M O désignant un oxide métallique à 1 équivalent d'oxigène. Les combinaisons de l'acide pyrophosphorique et métaphosphorique avec l'oxide d'éthyle n'ont pas encore été obtenues. Les phosphovinates avec deux bases métalliques différentes, se préparent ou bien directement en saturant le phosphate acide d'oxide d'éthyle par des oxides métalliques, ou bien en décomposant le sel de baryte par des carbonates ou des sulfates solubles (PELOUZE).

Phosphate double d'éthyle et de baryte.

Formule : $P_2\,O_5$, A*e* O, 2 B*a* O, 12 *aq*.

Pour l'obtenir, on fait bouillir un mélange de parties égales d'acide phosphorique sirupeux et d'alcool de 95 centièmes, et, après l'avoir abandonné pendant 24 heures, on l'étend d'un peu d'eau et on le sature par du carbonate de baryte ; on évapore pour faire cristalliser. Le sel cristallise alors en tablettes incolores, d'un éclat nacré ; il est soluble dans 11 parties d'eau à 40°, dans 15 parties à 30°, dans 30 parties à 0°, et dans 36 parties à 100°. Une solution saturée à 40°, se prend en une bouillie de sel hydraté, quand on la porte à l'ébullition. Il contient 29, 1 pour cent d'eau, qu'il perd entièrement à 150° (PELOUZE).

Arséniate d'oxide d'éthyle.

Synonyme : acide *arséniovinique*.

L'acide arsenique concentré, chauffé avec de l'alcool, produit, d'après D'ARCET, un sel acide, qui possède une composition différente de celle du phosphate acide d'oxide d'éthyle. Il renferme 2 atomes d'oxide d'éthyle et 1 atome d'eau, qui peut être remplacé par des oxides métalliques. Sa composition s'exprime par la formule :

$$As_2\,O_5,\ 2\ Ae\ O,\ H_2\ O.$$

et celle de ses combinaisons métalliques par :

$$As_2\,O_5,\ 2\ Ae\,O,\ MO.$$

Ces résultats doivent encore être confirmés par de nouvelles expériences.

Oxide d'éthyle et acide nitrique.

L'acide nitrique décompose l'éther sans se combiner avec lui. Un mélange d'alcool et d'acide nitrique concentré entre de lui-même en ébullition à la température ordinaire, ou par une douce chaleur, en donnant naissance à un grand nombre de produits qui varient suivant la concentration de l'acide et la température à laquelle on opère. Il ne se forme que de l'aldéhyde et du nitrate d'oxide d'éthyle, lorsque l'acide est étendu, ou que la température est très basse. Avec l'acide nitrique concentré, il se forme, outre ces deux produits, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique, de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'éther acétique et de l'éther formique.

Nitrite d'oxide d'éthyle.

Synonyme : *éther nitreux, éther nitrique,* ou *éther hyponitreux.*
Formule : $C_4\,H_{10}\,O + N_2\,O_3 = Ae\,O,\ N_2\,O_3.$
D'après Dumas et Boullay, il renferme :

1 at. d'acide nitreux	= 477,04	C_4	32,69	—	32,35
1 at. d'oxide d'éthyle	= 368,14	H_{10}	6,85	—	6,60
		N_2	19,00	—	18,74
		O_4	41,46	—	42,31
1 at. de nitrite d'ox. d'éthyle	= 845,18		100,00	—	100,00

On peut le préparer de trois manières différentes.

La première et la meilleure méthode consiste à faire passer un courant de gaz acide nitreux dans de l'alcool étendu, en conduisant le produit dans un bon réfrigérant. A cet effet, on chauffe au bain-marie dans une cornue spacieuse 1 partie d'amidon et 10 parties d'acide nitrique de 1,3 ; on dirige le gaz qui se dégage jusqu'au fond d'un flacon à deux tubulures, rempli environ au tiers d'un mélange de 2 parties d'alcool de 85 pour cent, et de 1 partie

d'eau, et entouré d'eau froide. A mesure que l'acide nitreux rencontre l'alcool, il se combine avec l'éther. Pour recueillir le produit, on adapte au flacon où l'action s'accomplit un long tube, fixé à un réfrigérant, de sorte que l'éther distille continuellement.

On obtient ainsi une quantité très considérable de nitrite d'oxide d'éthyle ; on le purifie de l'alcool qu'il entraîne, en y ajoutant de l'eau, et on enlève ensuite celle-ci au moyen du chlorure de calcium.

Le tube qui joint la cornue au flacon contenant l'alcool doit avoir une longueur de 2 à 3 pieds, et être maintenu assez froid, pendant que l'acide nitreux se dégage, à l'aide de bandes de papier mouillé.

Lorsqu'on n'a pas soin d'empêcher que l'alcool ne s'échauffe, il se met à bouillir vivement à une certaine époque de l'opération, de sorte qu'on n'obtient plus de produit pur.

On peut encore préparer l'éther nitreux de deux autres manières ; mais alors il est toujours mélangé de quantités variables d'aldéhyde.

On fait un mélange de 3 parties d'alcool de 85 centièmes et de 2 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,284 ; on le chauffe très doucement dans une cornue, à laquelle est jointe une allonge entourée de glace ; sitôt que le mélange entre en ébullition, ce qui arrive assez rapidement, on retire le feu. Quand il ne se dégage plus rien, on rectifie le produit en le distillant à peu près à 40° C.

Berzélius a proposé la méthode suivante :

Dans un flacon de verre très fort, d'une forme cylindrique, on verse 9 parties d'alcool de 85 centièmes ; ensuite, au moyen d'un entonnoir, terminé en pointe très fine, on fait arriver au fond 4 parties d'eau, en ayant soin toutefois qu'elle ne se mélange pas avec l'alcool. Enfin, avec les mêmes précautions, on introduit sous l'eau 8 parties d'acide nitrique rouge fumant, de manière qu'on a ainsi 3 couches de liquide bien distinctes. Le vase doit être rempli aux $^4/_5$ et être trois fois plus haut que large, afin que la couche d'eau ait une épaisseur convenable. Après l'avoir bouché légèrement, on l'abandonne à lui-même à une température qui ne dépasse pas 12° C. Au bout de 2 ou de 3 jours,

on ne trouve plus que 2 couches ; la supérieure constitue l'éther nitreux que l'on purifie par distillation. L'action n'est accompagnée que d'un faible dégagement de gaz ; au commencement, il se produit de l'acide carbonique et du deutoxide d'azote, et plus tard, des traces de protoxide d'azote.

Voici l'équation qui représente la formation du nitrite d'oxide d'éthyle :

$$N_2\ O_5 + 2\ C_4\ H_{10}\ O, H_2\ O = C_4\ H_6\ O, H_2\ O + 2\ H_2\ O + C_4\ H_{10}\ O, N_2\ O_3 + H_2\ O;$$

c'est-à-dire, 1 atome d'acide nitrique, en agissant sur 2 atomes d'alcool, cède 2 atomes d'oxigène, qui, avec 4 atomes d'hydrogène de 1 atome d'alcool, forment de l'eau et transforment ce dernier en 1 atome d'aldéhyde ; l'acide nitreux restant s'empare de l'autre atome d'alcool, en déplace l'eau d'hydrate et produit ainsi 1 atome de nitrite d'oxide d'éthyle.

Ce corps, à l'état pur, tel qu'on l'obtient avec l'acide nitreux, est d'une couleur jaune pâle, et présente une odeur de pomme de reinette fort agréable ; il bout à 16,4° C. ; sa pesanteur spécifique est de 0,947 à 15° C. Mélangé avec une solution alcoolique de potasse, il donne naissance à du nitrite de potasse et à de l'alcool, sans brunir.

Préparé d'après les deux dernières méthodes, il contient de l'aldéhyde ; il bout alors à 21°, sa pesanteur spécifique est de 0,886 à 4°, son odeur est suffocante et analogue à celle du produit pur ; si on le met en contact avec une solution alcoolique de potasse, il brunit en donnant lieu à de la résine d'aldéhyde. Il devient acide avec le temps, et abandonne du deutoxide d'azote. Ce dégagement de gaz occasionne souvent la rupture des flacons dans lesquels on le conserve ; il faut, pour cette raison, le garder dans un endroit frais, dans de petits flacons qui n'en contiennent pas plus d'une once. Au contact de l'air, il s'acidifie plus promptement, ce qui provient en partie de l'oxidation de l'aldéhyde, aux dépens de l'oxigène de l'air, ou de celui de l'acide nitreux ; il se produit alors de l'acide aldéhydique, de l'acide acétique et de l'acide formique. En laissant cet éther impur en contact avec du lait de chaux ou une solution de potasse caustique, l'aldéhyde se transforme en

résine d'aldéhyde ; la liqueur contient ensuite du nitrate, du nitrite et un autre sel de chaux qui n'a pas été étudié.

On obtient le nitrite d'oxide d'éthyle parfaitement exempt d'eau et d'alcool en le rectifiant sur du nitrate de chaux sec, après l'avoir fait digérer pendant quelque temps avec ce sel. Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, et se dissout dans 48 parties d'eau.

Alcool nitrique (spiritus nitri dulcis), employé en pharmacie. — On obtient ce produit en mélangeant 1 partie d'éther nitreux avec 8 parties d'alcool anhydre, ou bien en distillant de l'acide nitrique avec une plus grande quantité d'alcool. A cet effet, on prend 1 partie d'acide nitrique étendu, 6 parties d'alcool, et l'on recueille 5 parties du produit.

D'après BERZÉLIUS, on peut aussi se servir du résidu de la préparation de l'éther nitreux et le distiller avec 3 parties d'alcool. On agite le produit obtenu avec une solution étendue de carbonate de potasse, pour lui enlever sa réaction acide, et après avoir décanté, on le rectifie. SCHMIDT propose de le distiller sur de l'alumine bien sèche pour lui enlever l'eau. Certaines pharmacopées prescrivent l'emploi de la magnésie ou d'autres alcalis ; mais ces substances doivent être rejetées, car elles décomposent en partie le produit.

Il faut conserver l'alcool nitrique dans un lieu frais, et le renfermer dans de petits flacons bien bouchés.

Ses propriétés sont analogues à celles de l'éther nitreux.

Il s'acidifie rapidement à l'air ; cette altération est d'autant plus lente, d'après DUFLOS, que le produit contient moins d'eau.

Oxide d'éthyle et acide carbonique.

Directement on n'a pu obtenir que des combinaisons doubles de carbonate d'oxide d'éthyle et de potasse ; ces sels ont été découverts par DUMAS et PÉLIGOT. ETTLING a trouvé le carbonate neutre d'oxide d'éthyle, l'éther carbonique proprement dit, en traitant l'éther oxalique par le potassium ou le sodium.

Carbonate double d'oxide d'éthyle et de potasse.

Formule : $2\ CO_2$, $Ae\ O$, KO (Dumas et Péligot).

On le prépare en dissolvant dans de l'alcool de l'hydrate de potasse fondu et encore rouge, et saturant la dissolution par du gaz acide carbonique sec; le liquide se prend bientôt en une bouillie blanche composée de carbonate et de bicarbonate de potasse, et de carbonate double d'oxide d'éthyle et de potasse. Après avoir filtré, on lave le résidu d'abord avec de l'éther, puis avec de l'alcool qui dissout le sel double, en laissant les autres sels sur le filtre. La liqueur filtrée abandonne le sel double en question quand on le traite par l'éther; on le recueille également sur un filtre, et après l'avoir pressé entre des doubles de papier joseph, on le fait sécher dans le vide.

Il cristallise en paillettes nacrées, grasses au toucher. Par la distillation sèche, il donne de l'acide carbonique, un liquide éthéré, un gaz inflammable et un résidu de charbon et de carbonate de potasse.

L'eau le décompose aussitôt en alcool et en bicarbonate de potasse.

Avec l'ammoniaque, on obtient un sel double analogue, mais on ne peut pas le séparer de la même manière du carbonate d'ammoniaque anhydre, qui se forme en même temps que lui.

Carbonate d'oxide d'éthyle.

Synonyme : *Éther carbonique.*

Formule : CO_2, $Ae\ O = C_5\ H_{10}\ O_3$.

Il a été découvert et analysé par Ettling, et renferme, d'après lui :

		En 100 parties. Trouvé.	Calculé.
5 atomes de carbone	= 382,175 —	51,15 —	51,33
10 atomes d'hydrogène	= 62,397 —	8,58 —	8,38
3 atomes d'oxigène	= 300,000 —	40,27 —	40,29
1 at. d'éther carbonique	= 744,572	100,00	100,00

Pour le préparer, on jette des fragments de potassium ou de sodium dans de l'éther oxalique chaud, tant qu'il se dégage du gaz; ensuite, après avoir enlevé l'excès de métal, on distille la bouillie brune qui s'est formée en ajoutant de l'eau. L'éther carbonique occupe la couche supérieure du produit distillé. On le sépare de l'eau au moyen d'une pipette, et on le rectifie sur du chlorure de calcium, jusqu'à ce qu'une petite quantité, prise pour essai, et traitée par de l'hydrate de potasse, ne produise plus aucune trace d'acide oxalique.

Le carbonate d'oxide d'éthyle est un liquide incolore, très fluide comme l'éther, d'une odeur aromatique. Il possède la saveur brûlante de l'éther oxalique; il est plus léger que l'eau, sa pesanteur spécifique est de 0,965 à 19°. Il bout à 126°, s'enflamme difficilement et brûle avec une flamme bleue. On peut le mélanger en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; il est insoluble dans l'eau. Une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse ou de soude le décompose en alcool et carbonate de potasse, ou de soude, qui se sépare à l'état cristallin, ou bien sous la forme d'un liquide oléagineux.

Jusqu'à présent on ne peut pas s'expliquer de quelle manière l'éther carbonique se forme dans les circonstances précitées.

Oxalate d'oxide d'éthyle.

Synonyme : *Éther oxalique.*

Formule : $\overline{O}$, Ae O $=$ $C_6\, H_{10}\, O_4$.

L'oxalate neutre d'oxide d'éthyle a été découvert par THÉNARD et analysé par DUMAS et BOULLAY.

L'analyse de ce corps a servi comme argument décisif en faveur de l'opinion actuellement établie sur la composition des éthers composés.

L'éther oxalique renferme :

6 at. de carbone	= 458,610	—	49,79
10 at. d'hydrogène	= 72,397	—	6,78
4 at. d'oxigène	= 400,000	—	43,43
1 at. d'éther oxalique	= 921,007	—	100,00

Pour l'obtenir on distille rapidement un mélange de 4 parties de quadroxalate ou de bioxalate de potasse, de 5 parties d'acide sulfurique hydraté, et de 4 parties d'alcool à 90 centièmes. Dès que le liquide qui passe se trouble par une addition d'eau, on le recueille dans un récipient que l'on ne refroidit pas. On mêle ensuite le produit avec 4 fois son volume d'eau; l'éther se sépare alors, et on l'agite rapidement avec de l'eau pure, qu'on renouvelle fréquemment, jusqu'à ce qu'il ne manifeste plus de réaction acide.

On rectifie l'éther lavé dans une petite cornue sèche, qu'on remplit aux $^9/_{10}$; dès que le produit qui passe est incolore et transparent, et que le résidu dans la cornue bout tranquillement et sans soubresauts, il faut changer de récipient, car à partir de ce moment il distille de l'éther oxalique pur et anhydre. Le résidu renferme des traces d'acide oxalique (Ettling).

L'oxalate d'oxide d'éthyle est un liquide incolore, limpide et oléagineux, plus pesant que l'eau; sa pesanteur spécifique est de 1,0929 à 7,50°, il bout à 184° C. (Dumas et Boullay), possède une odeur aromatique, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Quand il est pur, on peut l'exposer pendant plusieurs jours au contact de l'eau sans qu'il s'altère; mais s'il renferme seulement des quantités d'acide ou d'alcool fort petites, il se décompose rapidement en acide oxalique et alcool. Les alcalis fixes exercent la même action sur lui.

L'éther oxalique est décomposé par l'ammoniaque; si cette dernière est en excès, on obtient de l'oxamide; si au contraire elle est en petite quantité, il se forme de l'oxaméthane.

Le potassium et le sodium décomposent l'éther oxalique en donnant naissance à de l'éther carbonique et à d'autres produits.

Quand on ajoute à une dissolution d'éther oxalique dans l'alcool, une quantité convenable d'une solution alcoolique d'hydrate de potasse ou de soude fondu, en ne saturant que la moitié de l'acide oxalique, la moitié de l'oxide d'éthyle se sépare, se combine avec de l'hydrate alcalin, et est remplacée par un équivalent de base fixe. On obtient ainsi des combinaisons qui renferment 2 atomes d'acide oxalique, 1 atome d'oxide d'éthyle et 1 atome de potasse ou de soude.

Bioxalate d'oxide d'éthyle.

Synonyme : *Acide oxalovinique.*

Formule : $\overline{\mathrm{O}}$, *Ae* O + $\overline{\mathrm{O}}$, *aq.*

Il a été découvert par MITSCHERLICH.

En traitant la dissolution alcoolique d'oxalate double d'oxide d'éthyle et de potasse, par de l'acide hydrofluosilicique, tant qu'il se forme un précipité, il reste dans la liqueur un mélange de bioxalate d'oxide d'éthyle, d'eau et d'alcool. Pour obtenir la combinaison exempte d'alcool, on décompose avec précaution une dissolution aqueuse d'oxalate d'oxide d'éthyle et de baryte par de l'acide sulfurique étendu.

C'est un liquide très acide qui se décompose, par l'évaporation spontanée ou à chaud, en alcool et acide oxalique.

Oxalate d'éthyle et de potasse. — Pour le préparer, on dissout 1 volume d'éther oxalique dans 2 volumes d'alcool ; on prend ensuite une certaine quantité de cette dissolution, pour la saturer par une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, de manière que la liqueur ait une faible réaction alcaline. Après avoir déterminé la quantité de solution de potasse qu'il a fallu employer, on en prend un peu moins que la moitié pour en saturer une quantité proportionnée de la première dissolution. Pour saturer tout l'acide oxalique contenu dans 10 centimètres cubes ou parties en poids du premier mélange, il faut prendre 16 centimètres cubes ou parties de solution de potasse. Ainsi, pour 100 volumes ou parties du premier mélange, il faut par conséquent employer 70 à 75 parties de solution de potasse.

Le sel double qui s'obtient de cette manière, est insoluble dans l'alcool et se précipite de la dissolution ; après l'avoir lavé avec de l'alcool, on le sèche dans le vide.

Il se présente alors sous forme de paillettes ou de petites lames cristallines anhydres, qui se dissolvent sans résidu dans de l'alcool de 75 centièmes. Les acides et les bases le décomposent facilement ; à l'état sec, il supporte une température de 100° sans s'altérer.

Oxalate d'éthyle et de baryte. — On se procure ce sel en saturant, par du carbonate de baryte, l'oxalate acide d'oxide d'éthyle ; on concentre la liqueur en l'abandonnant à l'évaporation spontanée,

à la température ordinaire, ou bien dans le vide. Il est très soluble dans l'eau et cristallise difficilement.

On obtient les autres oxalovinates en décomposant le sel de baryte par des sulfates solubles.

Oxalate d'éthyle et d'oxamide.

Synonymes : *Oxaméthane* (DUMAS), *étheroxamide* (MITSCHERLICH). Découvert par DUMAS.

Formule : $C_8\ H_{14}\ N_2\ O_6 = (C_2\ O_3,\ C_4\ H_{10}\ O + C_2\ O_2,\ N_2\ H_4)$.

				En 100 parties.
8 atomes de carbone	=	611,480	—	41,4
14 atomes d'hydrogène	=	87,356	—	5,9
2 atomes d'azote	—	177,040	—	11,9
6 atomes d'oxigène	=	600,000	—	40,8
1 atome d'oxaméthane	=	1475,876		100,0

Pour l'obtenir, on ajoute à une dissolution d'éther oxalique, dans l'alcool, par petites portions, de l'alcool saturé de gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il se sépare une poudre blanche. Après quelques heures de repos, on filtre le mélange, et l'on obtient, par l'évaporation, des cristaux que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

Cette substance forme de beaux cristaux feuilletés, d'un aspect gras, fusibles à 100° environ, et distillant à 220° sans s'altérer. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, sans réaction sur les couleurs végétales, et ne produit pas de précipité dans les solutions métalliques. La dissolution aqueuse se décompose par l'ébullition, en alcool et bioxalate d'ammoniaque. Un excès d'ammoniaque la convertit subitement en oxamide et alcool.

La composition de ce corps rend parfaitement compte de la manière dont il se forme, et de la décomposition qu'il éprouve par l'action de l'ammoniaque. En effet, en ajoutant aux éléments de 2 atomes d'éther oxalique les éléments de 1 équivalent d'ammoniaque, et retranchant de la somme 5 atomes d'alcool, il reste l'oxaméthane :

$$
\begin{array}{lll}
 & C_{12}\,H_{20}\,O_8 = 2 & \text{atomes d'éther oxalique.} \\
+ N_2 & \quad H_6 \quad = 1 & \text{équivalent d'ammoniaque.} \\
\hline
 & N_2\,C_{12}\,H_{26}\,O_8 & \\
- & \quad C_4\,H_{12}\,O_2 = 1 & \text{atome d'alcool.} \\
\hline
 & N_2\,C_8\,H_{14}\,O_6 = & \text{oxaméthane.}
\end{array}
$$

En traitant de nouveau l'oxaméthane par un excès d'ammoniaque, la même décomposition a lieu; il se forme de l'alcool, que l'on peut découvrir par les procédés ordinaires, et de l'oxamide.

$$
\begin{array}{lll}
 & N_2\,C_8\,H_{14}\,O_6 & = \text{oxaméthane.} \\
+ N_2 & \quad H_6 & = 1 \text{ équiv. d'ammoniaque.} \\
\hline
 & N_4\,C_8\,H_{20}\,O_6 & \\
- & \quad C_4\,H_{12}\,O_2 & = 1 \text{ at. d'alcool.} \\
\hline
 & N_4\,C_4\,H_8\,O_4 & = 2 \text{ at. d'oxamide.}
\end{array}
$$

En considérant la constitution de l'ammoniaque et celle de l'acide oxalique, on peut facilement s'expliquer cette décomposition. L'acide oxalique a pour formule $2\,CO + O$, l'ammoniaque $N_2\,H_4 + H_2$; un excès d'éther oxalique mis en contact avec l'ammoniaque donne de l'oxaméthane et de l'alcool, 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque se combinant avec 1 atome d'oxigène de l'acide oxalique, pour former de l'eau, qui s'unit à la moitié de l'éther et donne de l'alcool. Le troisième atome d'oxigène de l'acide oxalique est remplacé par de l'amide, $2\,CO + O$ devient $2\,CO + N_2\,H_4$, c'est-à-dire de l'oxamide qui reste combinée avec l'éther oxalique. Une nouvelle quantité d'ammoniaque décompose de la même manière le second atome d'éther oxalique.

Combinaisons du sulfure de carbone avec l'oxide d'éthyle.

Bisulfocarbonate d'oxide d'éthyle. — Formule : $2\,CS_2$, Ae $O = C_6\,H_{10}\,OS_4$.

Synonyme : *acide xanthique.*

D'après l'analyse de Zeise, il contient :

			Analyse.		Calcul.
6 at. de carbone	=	458,610	31,930	—	32,169
10 at. d'hydrogène	=	62,397	4,508	—	4,377
4 at. de soufre	=	804,660	56,411	—	56,440
1 at. d'oxigène	=	100,000	7,151	—	7,014
1 at. d'acide xanthique	=	1425,667	100,000	—	100,000

Les analyses de Couerbe, Pelouze et J. L. sont parfaitement d'accord avec ces nombres.

Cet acide, découvert par Zeise, n'existe pas à l'état anhydre, mais seulement en combinaison avec l'eau ou avec des oxides métalliques.

Sulfocarbonate d'oxide d'éthyle et d'eau. — Formule : $2\,C\,S_2$, A*e* O, *aq.*

On l'obtient en arrosant le sulfocarbonate double d'oxide d'éthyle et de potasse avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu ; au bout de quelque temps, il se forme une liqueur laiteuse, qui, par une addition d'eau, dépose une huile pesante, incolore ou légèrement jaunâtre. Cette huile est la combinaison en question ; pour l'avoir pure, on la lave rapidement avec de l'eau pure, et on la fait digérer avec du chlorure de calcium.

Ainsi préparé, c'est un liquide oléagineux qui possède une odeur pénétrante et désagréable ; sa saveur est faiblement acide au premier moment, puis amère. Il rougit le tournesol, mais la couleur disparaît bientôt et le papier devient blanc. Il est très inflammable et brûle avec une flamme bleue ; il se décompose déjà à 24°, soit seul, soit dissous dans l'eau, en produisant de l'alcool et du sulfure de carbone. Quand on le conserve dans de l'eau contenant de l'air, il se trouble en se recouvrant d'une croûte dure et opaque. Il décompose les carbonates alcalins avec effervescence ; l'alcali remplace alors l'eau d'hydrate et donne naissance à des combinaisons doubles.

Sulfocarbonates d'oxide d'éthyle et d'oxides métalliques. — Synonyme : *xanthates.*

Ces composés présentent une composition analogue à celle du sulfocarbonate d'oxide d'éthyle et d'eau, l'eau de ce dernier y étant remplacée par 1 équivalent d'oxide métallique.

Les sels de potasse ou de soude s'obtiennent en ajoutant du sulfure de carbone à une dissolution saturée d'hydrate de potasse ou de soude dans l'alcool, tant qu'il s'en dissout.

Les sels des métaux pesants sont insolubles et s'obtiennent par double décomposition; ils sont en général plus ou moins jaunes.

Soumis à la distillation sèche, ils se décomposent en donnant naissance à des produits gazeux et liquides, parmi lesquels ZEISE a distingué une huile particulière, d'une couleur d'ambre, à laquelle il a donné le nom de *xanthogenoel.*

Les sels solubles dans l'eau se décomposent, quand on les porte à l'ébullition, en dégageant de l'alcool, du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré, et en laissant un résidu de carbonate et d'hyposulfite alcalin, de soufre et de sulfocarbure de sulfure alcalin.

Ces sels, ainsi que leurs dissolutions, se conservent sans altération à l'abri du contact de l'air; cependant ils répandent constamment une odeur de sulfocarbonate d'oxide d'éthyle, quand on débouche les flacons. Les acides décomposent les sels à base alcaline, en se combinant avec la base; les combinaisons de plomb et de cuivre, au contraire, n'éprouvent aucune altération par les acides étendus. A l'état sec, le sel de plomb n'est pas décomposé par l'hydrogène sulfuré, et ne l'est que fort peu quand il est humide.

Sulfocarbonate d'éthyle et de potasse. — Formule : $2\,CS_2$, $Ae\,O, K\,O$.

On prépare ce sel en versant du sulfure de carbone dans de l'alcool absolu saturé à froid par de l'hydrate de potasse fondu, en maintenant le mélange à une douce chaleur. La liqueur se prend en masse cristalline quand on l'expose à la température de 0°. On recueille les cristaux sur un filtre, et, après les avoir lavés avec de l'éther, on les presse entre des doubles de papier joseph; on les sèche dans le vide.

Lorsqu'il ne se dépose point de cristaux par le refroidissement,

on concentre la liqueur dans une cornue à l'aide d'une douce chaleur.

Ce sel cristallise en aiguilles incolores ou jaunâtres, solubles dans l'eau avec une teinte jaune et d'une saveur amère particulière.

Il est soluble dans l'alcool et ne se dissout pas dans l'éther. A l'air humide, il se convertit en hyposulfite de potasse.

Sulfocarbonate d'éthyle et de protoxide de cuivre. — En mélangeant la dissolution du sel précédent avec un sel de deutoxide de cuivre, il se forme un précipité floconneux jaune citron, d'un sel de protoxide. Le précipité entraîne une autre combinaison qui doit son origine à l'oxigène que le deutoxide abandonne pour passer à l'état de protoxide. D'après COUERBE, on peut l'en séparer au moyen de l'éther ; ce corps particulier possède la consistance d'une huile à la température ordinaire et se prend en cristaux à une température plus basse. Il ne renferme point de soufre, mais seulement du carbone et de l'hydrogène, dans les proportions qui constituent le gaz oléfiant. Ce même corps paraît également se former, d'après ZEISE, lorsqu'on dissout le sel de protoxide de cuivre dans l'acide nitrique.

Bicyanurate d'oxide d'éthyle.

Formule : $2\ Cy_6\ O_3,\ 3\ Ae\ O,\ 6\ aq.$

Synonyme : *Éther cyanique.*

La découverte de ce corps est due à WOEHLER et J. L.

On l'obtient en dirigeant des vapeurs d'acide cyanique hydraté dans un mélange d'alcool et d'éther, jusqu'à refus complet. Après 24 heures de repos, la combinaison se sépare de la dissolution sous forme cristalline. On sépare les cristaux de cyamélide, qui les accompagnent, en les dissolvant dans l'alcool bouillant ou dans l'eau, et les faisant cristalliser de nouveau.

Ce corps constitue des prismes ou des aiguilles incolores, transparentes et d'un grand éclat. Il est insoluble dans l'eau à froid et soluble dans l'eau et l'alcool bouillants ; il ne se dissout que difficilement dans l'éther. Il est sans odeur ni saveur. Sa dissolution est sans réaction sur les couleurs végétales et les sels métalliques.

Il ne forme pas de combinaisons avec les oxides métalliques. Quand on le chauffe, il fond en un liquide incolore, qui se volatilise dans des vases ouverts, et se condense dans l'air sous forme de flocons légers, neigeux, très volumineux.

Soumis à la distillation sèche, il se décompose en produisant de l'alcool et de l'eau qui se dégagent, et de l'acide cyanurique qui reste dans la cornue.

Les alcalis le convertissent en alcool, cyanurate et cyanate de potasse.

Benzoate d'oxide d'éthyle.

Formule : $C_{14} H_{10} O_3, C_4 H_{10} O = Bz\ O, Ae\ O$.

Synonyme : *éther benzoïque.*

Il a été découvert par SCHÉELE; d'après les analyses de WOEHLER et J. L., il contient :

			En 100 parties. Trouvé.		Calculé.
18 at. de carbone	=	1375,830	72,529	—	72,37
20 at. d'hydrogène	=	124,795	6,690	—	6,56
4 at. d'oxigène	=	400,000	20,781	—	21,07
1 at. d'éther benzoïque	=	1900,625	100,000	—	100,00

On prépare l'éther benzoïque en distillant un mélange de 4 parties d'alcool de 83 centièmes, 2 parties d'acide benzoïque cristallisé et 1 partie d'acide chlorhydrique concentré. Dès que le liquide qui passe se trouble par une addition d'eau, on change de récipient. Le produit que l'on recueille alors contient l'éther benzoïque; on y ajoute de l'eau pour le séparer, et, après l'avoir fait bouillir avec de l'eau et de la litharge pour le priver d'acide benzoïque, on le fait digérer avec du chlorure de calcium. On l'obtient ainsi parfaitement pur.

Un autre procédé consiste à mélanger volumes égaux de chlorure de benzoïle et d'alcool; la masse s'échauffe beaucoup quand on l'expose à une douce chaleur, en dégageant de l'acide chlorhydrique. On sépare l'éther en y ajoutant de l'eau. L'eau d'hydrate de l'alcool se décompose, le chlore s'empare de son hydrogène, le benzoïle de son oxigène, et il se forme de l'acide

benzoïque, qui se combine immédiatement avec l'éther mis en liberté.

L'éther benzoïque est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur aromatique faible et agréable; sa saveur est épicée et très âcre. Sa pesanteur spécifique est de 1,0539 à 10°; d'après DUMAS et BOULLAY, il entre en ébullition à 209°; il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, et ne se dissout pas dans l'eau.

D'après MALAGUTI, le chlore décompose l'éther benzoïque: entre autres produits, il se forme du chlorure de benzoïle. (Voir *Produits de l'action du chlore sur l'éther*.)

Hippurate d'oxide d'éthyle.

Formule : $C_{22}\ H_{26}\ N_2\ O_6 = C_{18}\ H_{16}\ N_2\ O_5$ (acide hippurique) $+ C_4\ H_{10}\ O$ (oxide d'éthyle). STENHOUSE.

On dissout de l'acide hippurique cristallisé dans de l'alcool de 0,815 de densité, et après y avoir fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique, on maintient le liquide, pendant plusieurs heures, à une température voisine de l'ébullition. Lorsque la liqueur a acquis une consistance sirupeuse, on y ajoute, après le refroidissement, 4 fois son volume d'eau; celle-ci précipite la combinaison sous la forme d'une huile épaisse et pesante. Après l'avoir privée de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, qui y adhèrent, par des lavages à l'eau, faits promptement et avec soin, on la place dans le vide avec de l'acide sulfurique concentré et de la chaux caustique. Au bout de vingt-quatre heures, l'hippurate d'oxide d'éthyle se prend en une masse solide et cristalline, d'une grande blancheur.

Ce corps s'obtient sous forme de fils déliés, d'une blancheur parfaite et d'un éclat satiné, en ajoutant à une dissolution alcoolique de l'eau, en quantité suffisante pour la rendre laiteuse et en l'abandonnant au repos. Sa pesanteur spécifique est de 1,043 à 23°; il fond à 43°, et redevient solide à 32°. Les cristaux sont sans odeur et présentent une saveur analogue à celle de l'essence de térébenthine. Ils ne sont pas volatils; soumis à la distillation, ils se décomposent en laissant un résidu considérable de charbon. Ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther, en toutes proportions;

les dissolutions ne rougissent pas le tournesol. Ils se dissolvent également dans 40 parties d'eau, et cette dissolution dépose peu à peu de l'acide hippurique cristallisé. Les alcalis caustiques les décomposent en alcool et acide hippurique, qui se combine à l'alcali : par l'action des acides sulfurique et nitrique, ce corps éprouve le même genre de décomposition que l'acide hippurique à lui seul. Le chlore et le gaz ammoniac donnent lieu à des composés particuliers qui réclament un examen attentif.

COMBINAISONS D'OXIDE D'ÉTHYLE D'UNE CONSTITUTION INCERTAINE.

Éther chloroxicarbonique.

Formule : $C_6\ H_{10}\ O_4\ Cl_2 = C_4\ H_{10}\ O,\ C_2\ O_3\ Cl_2$.

D'après l'analyse de DUMAS, il renferme :

			En 100 parties.	
			Trouvé.	Calculé.
6 at. de carbone	=	458,610 —	34,2 —	33,63
10 at. d'hydrogène	=	62,397 —	5,0 —	4,57
2 at. de chlore	=	442,650 —	30,7 —	32,46
4 at. d'oxigène	=	400,000 —	30,1 —	29,34
1 at. d'éth. chloroxicarb.	=	1363,657 —	100,0 —	100,00

DUMAS a donné le nom d'éther chloroxicarbonique à un liquide éthéré particulier, qui se forme quand on met l'alcool absolu en contact avec le gaz chloroxicarbonique.

Quoiqu'on puisse regarder la composition de ce corps comme étant parfaitement établie, néanmoins la place qu'il convient de lui assigner dans la série des composés éthérés ou alcooliques n'est pas invariablement fixée, parce qu'on n'a pas encore réussi à le transformer en d'autres composés dérivant de l'éthyle.

On le prépare en saturant de l'alcool absolu par du gaz chloroxicarbonique. La température s'élève beaucoup, et le liquide se sépare en deux couches, dont la couche inférieure est la combinaison en question. La couche supérieure renferme de l'eau, de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. On la purifie en la faisant di-

gérer avec de la litharge et du chlorure de calcium, et la soumettant à la distillation.

Cette substance se présente sous la forme d'un liquide incolore, neutre, très fluide. Elle possède une odeur éthérée suffocante, qui provoque le larmoiement. Sa pesanteur spécifique est de 1,133 à 15°; elle bout à 94°, s'enflamme facilement et brûle avec une flamme verte. L'eau chaude la décompose; il se forme de l'acide chlorhydrique et d'autres produits qui n'ont pas été étudiés. L'acide sulfurique concentré la décompose à froid, en dégageant de l'acide chlorhydrique; à une température plus élevée, la masse se charbonne.

L'ammoniaque la convertit en sel ammoniac et *uréthane*.

La composition de cet éther rend facilement compte de la manière dont il se forme. En ajoutant 2 atomes de gaz chloroxicarbonique aux éléments de 1 atome d'alcool, et retranchant de la somme 1 équivalent d'acide chlorhydrique, il reste de l'éther oxichlorocarbonique.

$$\begin{array}{lll} & C_4\ H_{12}\ O_2 & = 1 \text{ atome d'alcool.} \\ + & C_2\ \quad\ \ O_2\ Cl_4 & = 2 \text{ atomes d'acide chloroxicarbonique.} \\ \hline & C_6\ H_{12}\ O_4\ Cl_4 & \\ - & \quad\ H_2\ \quad\ \ Cl_2 & = 1 \text{ équivalent d'acide chlorhydrique.} \\ \hline & C_6\ H_{10}\ O_4\ Cl_2 & = 1 \text{ atome d'éther chloroxicarbonique.} \end{array}$$

DUMAS considère ce corps comme une combinaison d'un acide particulier avec l'éther; cet acide lui-même peut être envisagé comme de l'acide carbonique dans lequel une partie de l'oxigène est remplacée par 1 équivalent de chlore.

$$\left.\begin{array}{r} C_2\ O_3 \\ Cl_2 \end{array}\right\} + C_4\ H_{10}\ O = C_6\ H_{10}\ O_4\ Cl_2.$$

BERZÉLIUS le considère comme une combinaison d'éther carbonique $C_5\ H_{10}\ O_3$, avec du gaz chloroxicarbonique $C\,O\,Cl_2$.

Uréthane.

Formule : $C_6\ H_{14}\ O_4\ N_2$.

Cette substance a été découverte par Dumas, et renferme :

			En 100 parties.	
			Calculé.	Trouvé.
6 at. de carbone	=	458,610 —	40,5 —	40,88
14 at. d'hydrogène	=	87,356 —	7,9 —	7,78
2 at. d'azote	=	177,040 —	15,6 —	15,68
4 at. d'oxigène	=	400,000 —	36,0 —	35,66
1 at. d'uréthane	=	1123,006 —	100,0 —	100,00

C'est un produit de la décomposition de l'éther chloroxicarbonique par l'ammoniaque.

Pour l'obtenir, on dissout l'éther chloroxicarbonique dans l'ammoniaque liquide ; la réaction est assez vive et accompagnée de chaleur. Après avoir évaporé la dissolution dans le vide sur de l'acide sulfurique jusqu'à siccité parfaite, on distille le résidu à une douce chaleur.

L'uréthane passe alors sous la forme d'un liquide incolore, qui cristallise par le refroidissement ; dans la cornue, il reste du sel ammoniac. Elle est incolore et d'un éclat nacré, comme le blanc de baleine ; elle fond à 100°, et distille sans altération à 180°. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool, et s'y dépose par l'évaporation spontanée, en cristaux volumineux.

Sa dissolution aqueuse est sans action sur les sels métalliques ; quand on la chauffe, elle se décompose en dégageant beaucoup d'ammoniaque.

Les alcalis décomposent l'uréthane ; les produits qui en résultent n'ont pas été étudiés.

L'uréthane peut être considérée comme de l'éther chloroxicarbonique, dans lequel le chlore est remplacé par un équivalent d'amide.

$$\text{Uréthane} = C_6\ H_{10}\ O_4 + N_2\ H_4.$$
$$\text{Éther chloroxic.} = C_6\ H_{10}\ O_4 + Cl_2.$$

Quand l'ammoniaque vient en contact avec l'éther chloroxicarbonique, elle cède au chlore 2 atomes d'hydrogène ; il se forme de l'acide chlorhydrique qui se combine avec l'excès d'ammo-

niaque, et l'amide ($N_2 H_4$) mise en liberté prend la place du chlore.

On peut aussi envisager ce produit comme une combinaison de 2 atomes d'éther carbonique avec 1 atome d'urée :

$$2\ C_5\ H_{10}\ O_3 + C_2\ O_2,\ N_4\ H_8.$$

C'est cette considération qui a déterminé DUMAS à lui donner le nom d'uréthane.

Enfin on peut encore le représenter par du lactate d'ammoniaque anhydre, qui, comme on sait, n'a pas encore été obtenu.

TRANSFORMATIONS DES DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLE.

En faisant passer des vapeurs d'éther ou d'alcool à travers un tube incandescent, elles se décomposent en produisant des gaz inflammables, de l'aldéhyde et de l'eau.

Ces gaz inflammables sont un mélange de gaz oléfiant et de gaz des marais, composés qui renferment ensemble le carbone et l'hydrogène dans la proportion comme 4 : 10, c'est-à-dire, dans le même rapport que l'éthyle.

La formule empirique de l'aldéhyde est $C_4\ H_8\ O_2$; par conséquent il faut admettre que ce corps se forme dans cette réaction, en ce que 2 atomes d'éther cèdent leur oxigène à un troisième atome d'éther; les 2 premiers atomes d'éther se dégagent à l'état de gaz oléfiant et de gaz des marais; et le troisième, en se combinant avec l'oxigène de ces 2 atomes, fournit de l'aldéhyde et de l'eau, comme l'indique le tableau suivant :

$$\begin{array}{rl}
C_8\ H_{20} & = \text{gaz oléfiant et gaz des marais.} \\
C_4\ H_8\ O_2 & = \text{aldéhyde.} \\
H_2\ O & = \text{eau.} \\
\hline
C_{12}\ H_{30}\ O_3 & = \text{3 atomes d'éther.}
\end{array}$$

D'après cela, les volumes des deux carbures d'hydrogène doivent être entre eux comme 3 : 2.

De plus, 2 atomes d'éther peuvent donner naissance, en se décomposant, à 1 atome d'aldéhyde, 2 atomes de gaz oléfiant, et 2 atomes de gaz des marais :

$$\begin{array}{ll} C_4\,H_8\,O_2 & = 1 \text{ at. d'aldéhyde.} \\ C_2\,H_8 & = 2 \text{ at. de gaz des marais.} \\ C_2\,H_4 & = 2 \text{ at. de gaz oléfiant.} \\ \hline C_8\,H_{20}\,O_2 & = 2 \text{ at. d'éther.} \end{array}$$

Dans ce dernier cas, le volume du gaz oléfiant serait à celui du gaz des marais dans le rapport de 2 : 1, et le mélange devrait produire, par la combustion, 4 atomes d'acide carbonique et 6 atomes d'eau.

Toutes les décompositions que l'éther subit dans d'autres circonstances par l'action de la chaleur, sont analogues à celles que nous venons de rappeler ; seulement les produits peuvent varier. D'un côté, il se forme des corps qui renferment tout l'oxigène de l'éther, de l'autre, des hydrogènes carbonés.

Lorsque, d'après MASSON et DUMAS, on dissout du chlorure de zinc fondu dans de l'alcool, ces deux corps se combinent ; le composé qui en résulte renferme de l'eau, de l'éther et du chlorure de zinc ; à +140°, il abandonne de l'éther et de l'eau, qui se vaporisent ensemble et se condensent tous les deux sans se combiner.

Lorsque le chlorure de zinc est en excès, la décomposition du produit n'a lieu qu'entre 160° et 200°, et l'éther se décompose lui-même en eau et deux hydrogènes carbonés liquides, d'une volatilité différente ; l'un d'eux bout à 300°, l'autre à 100°. En voici la composition :

		En 100 parties. Carbone.	Hydrogène.
Hydr. carb. bouillant à 100°	$= C_8\,H_{14}$	— 88,1	— 12,1
Id. à 300°	$= C_8\,H_{18}$	— 84,5	— 15,7
Somme	$= C_{16}\,H_{32}$		

c'est-à-dire, exactement la composition du gaz oléfiant. Ainsi,

dans ce cas, 4 atomes d'éther se décomposent en 4 atomes d'eau et ces 2 hydrogènes carbonés.

Quand on rectifie sur de la chaux des quantités un peu considérables d'éther brut, obtenu au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, il reste dans l'alambic, à la surface du liquide, un corps oléagineux, connu depuis longtemps sous le nom d'*huile du vin*. Il est très probable que celle-ci n'est autre chose qu'un des deux hydrogènes carbonés précités. Elle est jaunâtre, peu fluide, et possède une odeur aromatique particulière. Sa pesanteur spécifique est de 0,9174 à 10,5° (Dumas et Boullay). Elle est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau et l'alcool, et s'altère à l'air en s'épaississant comme de la térébenthine. Le chlore la convertit en une masse blanche et résineuse en produisant de l'acide chlorhydrique ; la potasse caustique la rend brune ; l'acide sulfurique concentré la noircit; en ajoutant de l'eau, l'huile s'en sépare parfaitement incolore.

L'analyse de l'huile brute a donné : 88,58 de carbone, et 11,42 d'hydrogène (Dumas) ; 87,72 de carbone, 11,6 d'hydrogène (J. L.). Le rapport des deux éléments est donc comme 16 : 30.

Sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole.

Formule : $2\ S\ O_3,\ C_8\ H_{18}\ O = 2\ S\ O_3,\ C_4\ H_{10}\ O,\ C_4\ H_8$.

Sérullas a déterminé le premier la nature et la composition de ce corps, connu depuis fort longtemps sous le nom d'*huile douce de vin,* ou d'*huile de vin pesante.*

Il a été analysé par Sérullas et J. L., et renferme :

		En 100 parties. Trouvé.	Calculé.
2 at. d'acide sulfurique	= 1002,330 —	55,614 —	54,88
8 at. de carbone	= 611,480 —	33,180 —	33,49
18 at. d'hydrogène	= 112,315 —	5,418 —	6,15
1 at. d'oxigène	= 100,000 —	5,788 —	5,48
1 at. d'huile douce de vin	= 1826,125 —	100,000 —	100,00

D'après Dumas, il ne contient que 45,3 de carbone et 7,9 d'hydrogène. Il se forme par la décomposition du sulfate neutre d'oxide

d'éthyle, qui, comme on sait, ne peut pas exister à l'état isolé. Ainsi, on l'obtient toutes les fois que l'éther est mis en contact avec de l'acide sulfurique anhydre, soit directement, soit indirectement. Quand on sature de l'éther anhydre par de l'acide sulfurique anhydre, l'éther se décompose immédiatement en alcool qui se sépare, et une combinaison d'oxide d'éthyle et d'éthérole; l'acide sulfurique, en se combinant avec l'éther, donne naissance à du bisulfate d'oxide d'éthyle, auquel reste combiné 1 atome d'eau, et à du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole. Voici comment s'opère la réaction : 4 atomes d'acide sulfurique et 3 atomes d'oxide d'éthyle se décomposent en 1 atome de bisulfate d'oxide d'éthyle ($2\ SO_3$, A*e* O, *aq.*) et 1 atome de sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole ($2\ SO_3$ A*e* O, $C_4\ H_8$).

Il se forme, outre ces deux corps, par l'effet d'une autre réaction, de l'acide éthionique et de l'acide iséthionique. En ajoutant de l'eau au mélange, l'éther en excès se sépare et retient en dissolution le sulfate d'oxide d'éthyle et d'éthérole, que l'on peut isoler par l'évaporation de l'éther, tandis que l'acide iséthionique et le bisulfate d'oxide d'éthyle restent dissous dans l'eau.

En soumettant à la distillation du sulfate double d'oxide d'éthyle et de chaux ou de potasse parfaitement desséché, on obtient du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole, de l'alcool, de l'acide sulfureux, du gaz oléfiant, et dans le résidu, un mélange de sulfate et de charbon. Ces produits se forment par deux décompositions simultanées; en effet, 2 atomes de sulfate double d'oxide d'éthyle et de chaux ($4\ SO_3$, $2\ C_4\ H_{10}\ O$, $2\ CaO$) renferment les éléments de 1 atome de bisulfate d'oxide d'éthyle et d'éthérole, de 1 atome d'eau et de 2 atomes de sulfate de chaux, ou les éléments de 2 atomes de sulfate de chaux, 2 atomes d'acide sulfureux, 1 atome d'alcool, 2 atomes de gaz oléfiant, 2 atomes d'eau et 2 atomes de charbon.

Lorsqu'on mélange au sel précédent, avant de le distiller, une base fixe, telle que la baryte ou la chaux, on prévient l'une de ces décompositions; il ne se forme alors que du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole, du sulfate de chaux et de l'alcool.

3 atomes de sulfate double d'oxide d'éthyle et de chaux mélangés avec 1 atome de chaux caustique donnent :

1 at. de bisulf. d'ox. d'éthyl. et d'éthér. :	$2\,SO_3, C_8\,H_{18}\,O$	
1 at. d'alcool	$C_4\,H_{12}\,O_2$	
4 at. de sulfate de chaux	$4\,SO_3$	$4\,CaO$
	$6\,SO_3, C_{12}\,H_{30}\,O_3,$	$4\,CaO$

On se procure l'huile de vin pesante en distillant à une température qui ne dépasse pas 280°, un mélange de poids égaux de chaux vive et de sulfate d'oxide d'éthyle et de potasse ou de chaux. On purifie le produit de l'alcool qu'il entraîne, en l'évaporant dans le vide sur de l'acide sulfurique.

On l'obtient aussi en distillant du sulfate d'oxide d'éthyle et d'oxide de plomb basique.

Le sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole est un liquide oléagineux, incolore, plus pesant que l'eau. Sa pesanteur spécifique est de 1,133. Il possède une odeur aromatique et une saveur fraîche ; il est sans réaction sur les couleurs végétales, bout à 280°, et distille sans altération lorsqu'il est exempt d'eau. Le potassium y conserve son éclat à la température ordinaire ; mais à une température plus élevée, il produit du sulfure de potassium et d'autres composés qui ne sont pas encore examinés. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Mis en contact avec l'eau ou les alcalis, il se décompose en éthérole et bisulfate d'oxide d'éthyle et d'eau.

Le sulfure de potassium le convertit à l'aide de la chaleur en mercaptan, et une huile pesante qui contient du soufre (ZEISE).

Éthérole et éthérine.

Ces deux substances, que l'on désigne aussi sous le nom d'*huile de vin légère,* et de stéaroptène de l'*huile de vin ,* se produisent par la décomposition du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole. Elles ont été d'abord observées par HENNELL ; mais c'est SÉRULLAS qui s'en est occupé avec le plus de soin. D'après ce dernier, elles contiennent du carbone et de l'hydrogène dans les

mêmes proportions que le gaz oléfiant. MARCHAND a confirmé ces résultats par des recherches récentes.

On obtient l'éthérole en chauffant légèrement le sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole avec de l'eau; on lave le produit qui se sépare avec de l'eau pure, jusqu'à ce qu'il n'ait plus de réaction acide, et on enlève enfin l'eau au moyen du chlorure de calcium.

L'éthérole est un liquide incolore, oléagineux, d'une pesanteur spécifique de 0,917; il entre en ébullition à 280° (SÉRULLAS); à 250°, il devient visqueux et se solidifie à — 35°; il est très peu soluble dans l'alcool étendu, très soluble dans l'alcool absolu et l'éther; il se mêle en toutes proportions avec l'acide sulfurique concentré, et s'en sépare, sans être altéré, quand on y ajoute de l'eau. Il se combine avec l'acide sulfurique anhydre en brunissant; l'eau ne le sépare pas de cette combinaison; mais lorsqu'on sature la solution acide par de la baryte, on obtient un sel soluble qui, par ses propriétés, se rapproche beaucoup de l'éthionate de baryte, et que MARCHAND considère comme tel.

En soumettant l'éthérole à l'action d'une basse température, il s'y dépose des cristaux d'éthérine. Lorsque, après plusieurs jours de repos, il ne se précipite plus de cristaux, on jette le tout sur un filtre, et on égoutte les cristaux sur du papier joseph. En les redissolvant dans l'éther, et faisant évaporer la dissolution à l'air libre, on les obtient parfaitement purs.

L'éthérine cristallise en prismes allongés d'un grand éclat, demi-transparents, inodores, friables, et craquant sous la dent; elle fond à 110° en répandant une odeur aromatique faible, et bout à 260°. Sa pesanteur spécifique est de 0,980. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, mais l'eau ne la dissout pas.

Acides éthionique et iséthionique.

Ces deux acides, dont l'un est remarquable par sa grande stabilité, ont été découverts par MAGNUS, qui les obtint en traitant à froid l'alcool par l'acide sulfurique anhydre. La liqueur, saturée par du carbonate de baryte, donne du sulfate de baryte qui se précipite, tandis que de l'éthionate de baryte reste en dissolution. Évaporée à une douce chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse, et mélangée d'alcool, la liqueur se prend en une bouillie cristal-

line d'éthionate de baryte. On obtient ce sel parfaitement pur en le lavant avec de l'alcool.

On peut se procurer l'acide *éthionique* en ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique étendu à une dissolution aqueuse du sel de baryte. Il est peu stable; quand on le fait bouillir, il donne de l'alcool, et la liqueur contient, après quelque temps de repos, de l'acide sulfurique et de l'acide *iséthionique*.

On obtient aussi ce dernier en saturant l'éther anhydre par de l'acide sulfurique anhydre; l'eau ajoutée au mélange en sépare l'éther en excès, chargé de sulfate d'oxide d'éthyle et d'éthérole; la dissolution, chauffée jusqu'à l'ébullition, abandonne d'abord de l'éther, puis beaucoup d'alcool, et ne contient enfin que de l'acide sulfurique libre et de l'acide iséthionique.

D'après les analyses de Magnus et celles de J. L., les iséthionates et les éthionates renferment exactement les éléments des sulfates doubles d'éthyle et dans les mêmes proportions; mais ils en diffèrent essentiellement par leurs propriétés. L'acide éthionique porté à l'ébullition donne, comme le bisulfate d'oxide d'éthyle, de l'alcool et de l'acide iséthionique, mais ce dernier ne se décompose plus. En faisant fondre un iséthionate avec un alcali caustique, il dégage de l'hydrogène, tandis qu'il reste du carbonate, de l'oxalate, du sulfate et du sulfite à base d'alcali. La formation de ces deux derniers sels paraît indiquer que l'acide iséthionique contient de l'acide hyposulfurique.

Enfin, Regnault a observé que l'acide sulfurique anhydre absorbe une grande quantité de gaz oléfiant, sans se charbonner et sans dégagement d'acide sulfureux, et que la combinaison cristalline qui en résulte fournit de l'acide iséthionique lorsqu'on la met en contact avec l'eau. Cette réaction ne laisse plus aucun doute sur la manière dont l'acide sulfurique anhydre se comporte avec l'éther et l'alcool.

En effet, l'acide sulfurique anhydre, en agissant sur l'alcool, forme d'abord du bisulfate d'oxide d'éthyle hydraté; un excès d'acide, en agissant sur l'oxide d'éthyle, lui enlève de l'hydrogène et de l'oxigène dans les proportions pour former de l'eau, et donne ainsi naissance à de l'éthérole ou à un autre hydrogène carboné ayant la même composition. Cet hydrogène carboné, mis en

liberté, se décompose en acide iséthionique et eau par l'action de 2 atomes d'acide sulfurique, qui étaient d'abord combinés avec l'oxide d'éthyle.

$$\begin{array}{ll} & S_2\,O_6 + C_4\,H_{10}\,O \text{ bisulfate d'oxide d'éthyle,} \\ -\text{ 1 at. d'eau} & \qquad\qquad H_2\ O \\ \text{donne} & S_2\,O_6 + C_4\,H_8 \\ \hline \end{array}$$

c'est-à-dire, les éléments de la combinaison découverte par REGNAULT.

L'acide sulfurique anhydre décompose l'éther en eau et sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole. L'eau se combine avec l'acide sulfurique, et l'hydrate produit forme avec une autre portion d'éther du bisulfate d'oxide d'éthyle. La décomposition que l'acide sulfurique anhydre fait éprouver à l'éthérole qui vient de se former, est analogue à celle qui a lieu avec le gaz oléfiant, c'est-à-dire, on obtient un corps qui, en contact avec l'eau, donne naissance à de l'acide iséthionique. Quand on prolonge l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le bisulfate d'oxide d'éthyle, il s'opère la même action qu'avec l'alcool.

En saturant l'alcool par de l'acide sulfurique anhydre, MAGNUS obtint des cristaux blancs, qui sont, sans aucun doute, identiques avec ceux que REGNAULT a produits avec le gaz oléfiant.

Un mélange d'éther ou d'alcool et d'acide sulfurique anhydre renferme toujours du bisulfate d'oxide d'éthyle, et un nouveau corps formé par la décomposition réciproque de l'acide sulfurique et d'un hydrogène carboné; ce composé produit avec l'eau de l'acide iséthionique. Quand on porte à l'ébullition cette solution acide, le bisulfate d'oxide d'éthyle se décompose en alcool et acide sulfurique libre, qui reste dans la liqueur à côté de l'acide iséthionique. En neutralisant cette même liqueur par de la baryte, avant de la faire bouillir, on obtient de l'iséthionate de baryte et du sulfate double d'oxide d'éthyle et de baryte.

A l'état sec, ces deux sels possèdent la même composition. L'acide éthionique ne serait d'après cela qu'un mélange de bisulfate d'oxide d'éthyle et d'acide iséthionique.

La combinaison de REGNAULT contient les éléments de 2 ato-

mes d'acide sulfurique et d'un hydrogène carboné qui possède la même composition que le gaz oléfiant. Mais, d'après la manière dont elle se comporte avec les hydrates alcalins, elle ne renferme pas de l'acide sulfurique, mais de l'acide hyposulfurique, et sa constitution doit être exprimée par la formule :

$$S_2\ O_5,\ C_4\ H_8\ O.$$

Mise en contact avec l'eau, elle s'en assimile 2 atomes, dont l'un ne peut pas être remplacé par d'autres bases :

$$\begin{array}{l} S_2\ O_5,\ C_4\ H_8\ O \\ \qquad\qquad\ H_2\ O + aq. \\ \hline S_2\ O_5,\ C_4\ H_{10}\ O_2 + aq. = \text{hydrate d'acide iséthionique.} \end{array}$$

Pour préparer l'acide iséthionique, on décompose avec précaution une dissolution d'iséthionate de baryte par de l'acide sulfurique étendu, et on évapore la liqueur filtrée, d'abord à une douce chaleur, ensuite dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il forme alors un liquide visqueux d'une saveur très acide ; il est très soluble dans l'alcool et l'éther, et supporte une température de 150° sans se décomposer. A une température plus élevée, il noircit.

Iséthionates.

L'acide iséthionique, en se combinant avec les oxides métalliques, forme des sels qui sont tous solubles sans exception ; il décompose tous les sels à acide organique ; de même, il agit sur les chlorures métalliques à l'aide de la chaleur, en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Tous ces sels sont neutres au papier, et supportent une température de 250° sans se décomposer.

Quand on les fond avec un hydrate alcalin, ils se décomposent en laissant pour résidu un mélange de sulfite et de sulfate à base d'alcali.

Le sel d'ammoniaque cristallise en octaèdres ; celui de potasse en grandes lames ou en tables rhomboïdales incolores, transparentes et anhydres. Le sel de cuivre cristallise en octaèdres réguliers, de la couleur de l'aigue-marine ; ces cristaux contiennent

2 atomes d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à 250° en devenant blanc laiteux. Le sel d'argent est assez soluble et cristallise en grandes lames brillantes; celui de plomb cristallise en petites aiguilles dures et anhydres groupées en étoiles.

Iséthionate de baryte. — Formule : $S_2\ O_5,\ C_4\ H_{10}\ O_2 + Ba\ O$.

D'après l'analyse de MAGNUS, il renferme:

			En 100 parties.		
			Trouvé.		Calculé.
1 at. d'acide hyposulf.	= 902,330	SO_5	41,558	—	41,292
1 at. de baryte	= 956,880	$Ba\ O$	39,677	—	39,421
4 at. de carbone	= 305,740	C	12,830	—	12,596
10 at. d'hydrogène	= 62,397	H	2,097	—	2,057
2 at. d'oxigène	= 200,000	*aq.*	4,742	—	4,634
1 at. d'iséth. de baryt.	= 2427,347		100,000	—	100,000

Pour obtenir ce sel, on fait passer du gaz oléfiant qu'on a d'abord séché et privé d'acide sulfureux, en lui faisant traverser une couche d'acide sulfurique concentré, dans un tube recourbé en U qui contient de l'acide sulfurique anhydre liquide. Au commencement de l'opération, on refroidit le tube, et plus tard, on le chauffe doucement de manière à ne pas dépasser le point de fusion de l'acide sulfurique. Dès que le gaz oléfiant n'est plus absorbé, on dissout le produit dans l'eau et on maintient le mélange en ébullition pendant une demi-heure; ensuite, après avoir saturé par du carbonate de baryte, on évapore la liqueur pour la faire cristalliser.

On peut aussi se procurer ce sel, en saturant l'éther pur, contenu dans un flacon entouré de glace, par de l'acide sulfurique anhydre. Par une addition d'eau, l'éther en excès se sépare chargé de sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole; ensuite on fait bouillir la solution acide, tant qu'elle dégage des vapeurs d'alcool. Finalement, on la sature par du carbonate de baryte et on évapore jusqu'à cristallisation.

Dans une dissolution aqueuse, évaporée jusqu'à consistance de sirop, l'iséthionate de baryte cristallise en lames ou en tables hexagones transparentes; il cristallise encore plus facilement

d'une dissolution alcoolique, saturée à l'ébullition. Ces cristaux sont anhydres, inaltérables à l'air et par la chaleur ; à 200°, ils fondent en un liquide incolore, qui se décompose à une température plus élévée, en se boursoufflant.

Quand on sature l'éther par de l'acide sulfurique anhydre, sans prendre la précaution de refroidir, le mélange noircit, en dégageant de l'acide sulfureux, et l'on obtient un acide qui diffère entièrement de l'acide iséthionique. Cet acide particulier est l'*acide méthionique*, qui se distingue surtout en ce que son sel de baryte est complétement insoluble dans l'alcool, ce qui permet de le séparer facilement de l'iséthionate de baryte.

Acide méthionique.

Formule de l'acide anhydre, contenu dans le sel de baryte : $C_2 H_6 S_2 O_7$.

On l'obtient au moyen du sel de baryte, par le même procédé que l'acide iséthionique.

C'est un liquide très acide que l'on peut faire bouillir et évaporer, sans qu'il se décompose.

Méthionate de baryte. On prépare ce sel en saturant l'éther par l'acide sulfurique anhydre, sans refroidir le mélange. On continue l'opération comme s'il s'agissait de faire de l'iséthionate de baryte ; seulement, lorsqu'on a concentré la dissolution, on y ajoute un volume égal d'alcool, avant de la faire cristalliser, de sorte que le méthionate de baryte se précipite. On n'a plus qu'à le laver et le purifier par de nouvelles cristallisations dans l'eau pure.

Il cristallise en lames incolores, transparentes, d'un grand éclat et anhydres, comme le chlorate de potasse ; il se dissout dans 40 parties d'eau froide, et plus facilement dans l'eau bouillante : sa dissolution ne précipite pas les solutions métalliques. Il est insoluble dans l'alcool. Chauffé jusqu'à 100°, il ne perd pas de son poids ; mais, à une température plus élevée, il se colore momentanément en jaune, et se convertit en sulfate de baryte, en abandonnant de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre.

Il se décompose, lorsqu'on le fond avec de l'hydrate de potasse, mais le résidu ne renferme point de sulfite de potasse.

Acide althionique.

Le résidu de la préparation du gaz oléfiant, au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, produit, quand on l'étend d'eau et qu'on le sature par de l'hydrate de chaux, un sel de chaux soluble que l'on peut évaporer et faire cristalliser, sans qu'il se décompose. En s'emparant de la chaux par l'acide sulfurique ou oxalique, on obtient une liqueur franchement acide, qui donne de l'alcool quand on la fait bouillir, et retient de l'acide sulfurique en dissolution.

Regnault a proposé d'appeler cet acide nouveau *acide althionique*. Il présente les mêmes réactions que le bisulfate d'oxide d'éthyle, et donne des sels qui ont la même composition que les sulfovinates. Cette analogie l'a fait confondre pendant longtemps avec le bisulfate d'oxide d'éthyle, jusqu'à ce qu'Ettling vînt trancher la question, en démontrant que les sels que l'on obtient en neutralisant par des bases le résidu acide de la préparation du gaz oléfiant, possèdent des propriétés essentiellement différentes de celles des sulfovinates. Ce point fut également confirmé par Regnault.

L'althionate de chaux ne cristallise pas sous forme régulière; la dissolution concentrée se prend en une masse amorphe.

L'althionate de baryte ne cristallise pas en tables régulières, comme le sulfovinate de la même base, mais en aiguilles très fines, et groupées ensemble sous forme de mamelons.

Le sel de cuivre est celui qui présente les différences les plus marquées; il ne cristallise pas en prismes droits ou en lames octogones, d'un bleu pur, comme le sulfovinate correspondant, mais en lames vert pâle, rhomboïdales, allongées et très minces, dont l'angle aigu est de 60°.

En soumettant l'althionate de baryte à une ébullition prolongée, il abandonne du sulfate de baryte, et la liqueur devient fort acide : en saturant ensuite par du carbonate de baryte, il se précipite une nouvelle quantité de sulfate de baryte, tandis qu'il reste une petite quantité d'un sel de baryte très soluble, qui n'a pas été étudié.

Il est probable que les althionates ne sont autre chose que des combinaisons doubles de sulfovinates avec des iséthionates ou des

sels, dont l'acide présente la même composition que l'acide iséthionique, de la même manière que les éthionates paraissent être des composés doubles ou des mélanges de sulfovinates et d'iséthionates.

Produits formés par l'oxidation de l'éthyle et de ses dérivés.

Nous avons vu plus haut que l'action de l'acide nitrique sur l'éther et l'alcool donne naissance à différents produits, outre l'acide nitreux et les oxides inférieurs d'azote. Ces produits varient suivant la quantité d'oxigène qui se porte sur les éléments combustibles de l'éther et de l'alcool ; ce sont l'aldéhyde, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide oxalique, l'acide carbonique et l'eau.

Les éléments de l'éthyle ne possèdent pas une affinité égale pour l'oxigène ; l'hydrogène se combine avec lui plus facilement que le carbone ; c'est pour cela qu'il s'oxide le premier, et que, déjà au commencement de l'action, il est enlevé et remplacé par de l'oxigène.

Le nombre de ces produits varie également suivant la nature du corps que l'on emploie, mais on les obtient toujours dans le même ordre. Ainsi, dans l'acte de l'acétification, où l'oxigène de l'air n'agit que très lentement sur l'alcool, il ne se forme que de l'eau, de l'aldéhyde et de l'acide acétique; 2 atomes d'oxigène, en enlevant 4 atomes d'hydrogène, produisent de l'aldéhyde qui absorbe encore 2 atomes d'oxigène, et donne de l'acide acétique.

	$C_4\ H_{10}\ O + aq.$	alcool.
$-$	H_4	
	$C_4\ H_6\ O + aq.$	aldéhyde, oxide d'acétyle.
$+$	O_2	2 atomes d'oxigène.
	$C_4\ H_6\ O_3 + aq.$	hydrate d'acide acétique.

Quand on emploie des matières oxidantes plus énergiques, telles qu'un mélange de peroxide de manganèse ou de chromate de potasse, avec de l'acide sulfurique étendu, ou bien qu'on met les

vapeurs d'éther ou d'alcool en contact avec un fil de platine incandescent, en présence de l'air, on obtient les oxides de l'aldéhyde, savoir l'acide aldéhydique ou lampique, et l'acide acétique; plus tard, par l'oxidation de ces derniers, il se produit de l'acide formique et de l'acide carbonique. Lorsqu'on se sert d'acide nitrique, le résidu renferme de l'acide oxalique. Ces différents produits sont toujours accompagnés d'une certaine quantité d'éther formique et d'éther acétique, l'acide acétique et l'acide formique ayant une grande affinité pour l'oxide d'éthyle. Avec l'acide nitrique, il se forme en outre du nitrite d'oxide d'éthyle.

L'alcool, mis en contact avec le platine spongieux, ou le noir de platine, en présence de l'oxigène, donne naissance à de l'acétal, qu'on peut considérer comme une combinaison d'aldéhyde avec l'oxide d'éthyle.

ACÉTYLE.

Formule : $C_4 H_6$.

4 atomes de carbone	= 305,750	—	89,08
6 atomes d'hydrogène	= 37,439	—	10,92
1 atome d'acétyle	= 343,189	—	100,00

L'éthyle, en perdant une partie de son hydrogène, donne naissance à un nouveau radical, l'*acétyle*, qui n'a pas encore été isolé. On considère l'aldéhyde comme l'hydrate de l'oxide inférieur de ce radical; il faut donc l'appeler hydrate d'oxide d'acétyle. L'aldéhyde ne possède pas les propriétés d'une base comme l'éther, mais sa tendance à se combiner avec l'ammoniaque le caractérise comme point de départ d'une série d'acides.

Cet oxide absorbe l'oxigène de l'air avec une grande rapidité et se convertit en *hydrate d'acide acétique*. En traitant sa dissolution aqueuse par de l'oxide d'argent, il en résulte un nouvel acide qui renferme moins d'oxigène que l'acide acétique, et qu'on appelle *acide aldéhydique*, ou *acide acéteux*.

Voici les combinaisons oxigénées de l'acétyle :

Acétyle	$C_4\ H_6$	
Oxide d'acétyle	$C_4\ H_6\ O$	inconnu.
Hydrate d'oxide d'acétyle	$C_4\ H_6\ O + H_2\ O$	aldéhyde
Acide acéteux	$C_4\ H_6\ O_2 + H_2\ O$	acide aldéhydique.
Acide acétique	$C_4\ H_6\ O_3 + H_2\ O$	

Hydrate d'oxide d'acétyle, ou aldéhyde.

Formule : $C_4\ H_6\ O + aq.$

4 at. de carbone	= 305,750	—	55,024
8 at. d'hydrogène	= 49,918	—	8,983
2 at. d'oxigène	= 200,000	—	35,993
1 at. d'hydrate d'oxide d'acétyle	= 555,668	—	100,000

L'aldéhyde se forme lorsqu'on fait passer des vapeurs d'éther ou d'alcool à travers un tube chauffé au rouge obscur ; il se produit également quand on traite par le chlore l'alcool étendu, et dans plusieurs autres circonstances, que nous avons déjà mentionnées.

Doebereiner avait remarqué qu'en distillant un mélange d'acide sulfurique concentré, d'alcool et de peroxide de manganèse, on obtient un liquide qui se colore en brun, quand on le chauffe avec de la potasse, et dans lequel les acides produisent un précipité brun résineux. Le corps qui donnait naissance à cette réaction était inconnu jusqu'à ce qu'enfin J. L. parvînt à l'isoler.

On prépare l'aldéhyde en distillant au bain-marie un mélange de 2 parties d'aldéhyde-ammoniaque, dissoutes dans 2 parties d'eau, et de 3 parties d'acide sulfurique étendu de 4 parties d'eau; on recueille le produit dans un récipient entouré de glace. Ensuite on le rectifie sur du chlorure de calcium, en ayant soin que la température du bain ne dépasse pas 25° à 30°.

L'aldéhyde est un liquide incolore, très limpide, d'une odeur éthérée particulière et suffocante, il possède un pouvoir réfringent assez faible, et bout à 21°,8 C. Sa pesanteur spécifique est

de 0,790 à 18° C. Il se mêle avec l'eau, l'alcool et l'éther, en toutes proportions; on peut le séparer de l'eau, en saturant celle-ci par du chlorure de calcium, mais on ne réussit pas de la même manière avec une dissolution alcoolique. Il est sans action sur les couleurs végétales, très inflammable et brûle avec une flamme blanche fort pâle.

Mis en contact avec l'oxigène, il l'absorbe et se convertit en hydrate d'acide acétique.

Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode.

Le chlore et le brome le décomposent en produisant de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique et d'autres produits oléagineux qui renferment du chlore et du brome.

Traité par l'eau chlorée ou l'acide nitrique étendu, il se transforme en acide acétique. Avec l'acide sulfurique concentré, il s'épaissit, brunit et abandonne au bout de quelque temps des flocons charbonneux. En chauffant sa dissolution aqueuse avec de l'hydrate de potasse, le mélange ne tarde pas à brunir, il s'en sépare bientôt un corps brun clair, qui surnage et se laisse tirer en fils, comme de la résine. Chauffé avec de l'eau et de l'oxide d'argent, il réduit ce dernier sans dégagement de gaz, en tapissant les parois du vase d'une couche miroitante de métal; il reste de l'aldéhydate d'argent en dissolution. Toutes les liqueurs, qui contiennent de l'aldéhyde, se comportent de la même manière lorsqu'on y verse quelques gouttes d'ammoniaque caustique, et ensuite une quantité de nitrate d'argent suffisante pour faire disparaître la réaction alcaline. Ce caractère, ainsi que la formation de la résine par la potasse, sont les propriétés distinctives de l'aldéhyde.

A la longue l'aldéhyde se transforme spontanément en deux autres corps, qui possèdent la même composition que lui; l'un d'eux, le *métaldéhyde* est solide à la température ordinaire, l'autre est liquide et s'appelle *élaldéhyde.*

On ne peut obtenir directement que deux combinaisons d'aldéhyde, une avec l'ammoniaque, et une autre avec la potasse. Une troisième combinaison découverte par DOEBEREINER, l'acétal, se produit simultanément avec l'aldéhyde et l'acide acétique, quand on met des vapeurs d'alcool en contact avec du noir de platine, en présence de l'air ou de l'oxigène.

Aldéhyde-ammoniaque.

Synonyme : *sous-acétylite d'ammoniaque* (BERZÉLIUS).
Formule : $C_4 H_6 O, N_2 H_6 + H_2 O$.
D'après les analyses de J. L., il renferme :

1 at. d'hydrate d'oxide d'acétyle	=	555,658
1 équiv. d'ammoniaque	=	214,478
1 at. aldéhyde-ammoniaque	=	770,136

ou bien en 100 parties :

				En 100 parties. Trouvé.		Calculé.
4 at. de carbonne	=	305,740	—	39,679	—	39,70
14 at. d'hydrogène	=	87,356	—	11,444	—	11,34
2 at. d'azote	=	177,040	—	22,970	—	22,99
2 at. d'oxigène	=	200,000	—	25,907	—	25,97
1 at. aldéhyde-ammon.	=	770,136	—	100,000	—	100,00

DOEBEREINER a observé qu'il se produit des cristaux blancs, quand on sature l'acétal brut par du gaz ammoniac ; J. L. a démontré la présence de l'aldéhyde dans cette substance.

On prépare ce corps en distillant, à une douce chaleur, un mélange de 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool de 80 centièmes, et 6 parties de peroxide de manganèse bien pulvérisé. La cornue doit être assez grande pour contenir le triple du mélange. On recueille le produit dans un récipient entouré de glace. Quand la masse dans la cornue ne se boursouffle plus, on retire le liquide passé pour le rectifier à deux reprises sur du chlorure de calcium. De cette manière on obtient enfin un liquide qui n'est presque que de l'aldéhyde, souillé d'un peu d'alcool, d'eau, et d'éther acétique et formique. On le mélange ensuite avec de l'éther et on le sature par du gaz ammoniac. Il se sépare bientôt des cristaux qu'on lave avec de l'éther. Après les avoir séchés à l'air, on les obtient parfaitement purs.

L'aldéhyde-ammoniaque cristallise en rhomboèdres aigus d'un volume assez considérable, incolores, transparents et d'un grand

éclat, qui possèdent un pouvoir réfringent assez fort, se réduisent facilement en poudre et répandent une odeur de térébenthine. Ces cristaux fondent entre 70° et 80° et distillent sans altération à 100° degrés. Chauffés à l'air libre, ils laissent un résidu brun et résineux. Ils sont inflammables et brûlent avec une flamme jaune.

Les cristaux brunissent peu à peu à l'air et même dans des flacons bien bouchés, en prenant une odeur de plume brûlée. La meilleure manière de les conserver consiste à les mettre sous une couche d'éther pur; mais alors ils s'altèrent néanmoins à la longue.

Ils se dissolvent dans l'eau en toutes proportions en donnant une liqueur alcaline. L'alcool les dissout plus facilement à chaud qu'à froid; ils sont solubles dans l'acétal et dans l'éther acétique. Il sont très peu solubles dans l'éther, de sorte que si l'on ajoute de l'éther à une dissolution dans l'alcool, l'éther acétique ou l'acétal, on les obtient par l'évaporation lente en cristaux réguliers, assez volumineux.

Le nitrate d'argent produit, dans une dissolution concentrée d'aldéhyde-ammoniaque, un précipité très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et qui renferme de l'acide nitrique, de l'oxide d'argent, de l'ammoniaque et de l'aldéhyde; quand on le chauffe, il se réduit en dégageant de l'aldéhyde.

Acétal, ou combinaison de l'hydrate d'oxide d'acétyle avec l'éther.

Synonyme : *acétate basique d'oxide d'éthyle* (Berzélius).
Formule : $C_4\ H_6\ O,\ Ae\ O + H_2\ O = C_8\ H_{18}\ O_3$.
D'après l'analyse de J. L., il renferme :

1 atome d'hydrate d'oxide d'acétyle	=	555,668
1 atome d'éther	=	468,146
1 atome d'acétal	=	1023,814

Ou bien :

			En 100 parties. Trouvé.	Calculé.
8 at. de carbone	=	611,480 —	59,917 —	59,72
18 at. d'hydrogène	=	112,315 —	11,222 —	10,97
3 at. d'oxigène	=	300,000 —	28,861 —	29,31
1 at. d'acétal	=	1023,795 —	100,000 —	100,00

Doebereiner, qui a découvert ce corps, l'a décrit sous le nom d'*éther oxigéné* (*Sauerstoffaether*).

Il se forme par l'action du noir de platine sur les vapeurs d'alcool, en présence de l'oxigène.

Pour le préparer, on introduit dans un bocal assez haut et à large ouverture, une couche d'alcool, de l'épaisseur d'un pouce environ, et on suspend, au-dessus de ce liquide, 3 ou 4 verres de montre contenant une couche de 2 lignes de noir de platine, humecté d'un peu d'eau. On abandonne ainsi le vase à lui-même dans un endroit chaud, pendant plusieurs jours. Bientôt le liquide devient très acide, et renferme de l'acide acétique, de l'acétal, de l'aldéhyde et un peu d'éther acétique. Après l'avoir neutralisé par de la craie, on le distille et on laisse le produit en contact avec du chlorure de calcium, qu'on renouvelle tant qu'il est mouillé. De cette manière on enlève l'alcool et l'eau, tandis que l'acétal, l'aldéhyde et l'éther acétique se séparent sous forme d'une couche très fluide. Ensuite on distille la liqueur décantée, en ayant soin d'en observer le point d'ébullition; dès qu'il a atteint 94°, on change de récipient, car ce qui distille alors est de l'acétal pur.

L'acétal est un liquide incolore, très fluide comme l'éther; il possède une odeur particulière qui rappelle celle des vins de Hongrie; il bout à 95,2°; sa pesanteur spécifique est de 0,823 à 20°. Il est soluble dans 6 à 7 parties d'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool.

On peut le chauffer avec une solution alcoolique de potasse sans qu'il brunisse; mais, au contact de l'air, ce mélange absorbe l'oxigène, et prend une teinte brun foncé, due à la formation de résine d'aldéhyde.

L'acide sulfurique concentré le convertit en un liquide brun, qui noircit bientôt, en s'épaississant.

D'après la formule brute de l'acétal, on pourrait le considérer comme une combinaison de 3 atomes d'oxide d'éthyle, avec 1 atome d'acide acétique :

$$3\ C_4\ H_{10}\ O + C_4\ H_6\ O_3 = C_{16}\ H_{36}\ O_6 = C_8\ H_{18}\ O_3;$$

mais la réaction qu'il présente avec la potasse et l'acide sulfu-

rique y semble indiquer d'une manière irrécusable la présence de l'aldéhyde.

Aldéhyde et métaux alcalins.

Quand on introduit des morceaux de potassium dans l'aldéhyde, celui-ci ne tarde pas à bouillir par suite de l'élèvement de la température ; une partie en est décomposée ; il se dégage de l'hydrogène, et il reste, après l'opération, une combinaison alcaline solide. Cette combinaison est soluble dans l'eau, réduit les sels d'argent à l'aide de la chaleur, et est décomposée par les acides sans que l'on puisse observer de dégagement d'aldéhyde.

Résine d'aldéhyde.

C'est un produit de la décomposition de l'aldéhyde par les alcalis caustiques, avec le concours de l'eau.

Il se forme aussi quand on expose une solution alcoolique de potasse à l'action de l'air.

On ignore, jusqu'à présent, l'espèce de décomposition que subit l'aldéhyde en se transformant dans ce corps ; on sait seulement que ce dernier n'est pas le seul produit, qui résulte de cette action.

En distillant un mélange de 1 partie d'aldéhyde et 4 parties d'eau avec de l'hydrate de chaux ou de potasse, il passe un liquide inflammable, soluble dans l'eau, d'une odeur spiritueuse, et qui irrite vivement les yeux. Dans la cornue, on remarque au-dessus de la liqueur alcaline, une masse molle, jaune brunâtre, qui se dissout facilement dans l'alcool ou dans une dissolution étendue de potasse, et en est précipitée par les acides, ou lorsqu'on évapore la dissolution.

Cette résine, semble éprouver à l'air une décomposition continue ; pulvérisée et chauffée à 100°, elle répand une odeur de savon désagréable, et quelquefois elle prend feu spontanément.

Élaldéhyde.

L'élaldéhyde, découvert par FEHLING, se forme par la condensation des éléments de l'aldéhyde.

Quand on abandonne pendant quelque temps de l'aldéhyde pur et anhydre à la température de 0°, il perd peu à peu la propriété de se mêler avec l'eau, et se transforme en une masse cohérente, composée de longues aiguilles transparentes, semblables à de la glace.

A + 2°, elles fondent en un liquide incolore, analogue à l'éther, plus léger que l'eau, et possédant l'odeur de l'aldéhyde à un faible degré. Ce liquide bout à 94°; sa vapeur est très inflammable et brûle avec une flamme bleue.

Il ne brunit pas quand on le chauffe avec de la potasse, est sans action sur l'oxide d'argent, et ne se combine pas avec l'ammoniaque. A froid, l'acide sulfurique concentré le brunit. Si l'on vient à chauffer le mélange, il noircit.

La composition de l'élaldéhyde est la même que celle de l'aldéhyde; mais, d'après la densité de sa vapeur, il faut tripler la formule.

En effet, la densité trouvée est égale à 4,457; le calcul donne 4,595, ce qui correspond à 3 volumes d'aldéhyde condensés en un seul.

Métaldéhyde.

Le métaldéhyde est, comme le corps précédent, un produit de la condensation des éléments de l'aldéhyde. Il a été découvert par J. L.

En abandonnant l'aldéhyde à lui-même dans un vase bien bouché, à la température ordinaire, on voit s'y déposer de longues aiguilles blanches et transparentes, ou des prismes incolores, qui prennent peu à peu une certaine dimension.

La formation de ces cristaux est singulièrement favorisée par les aspérités de chlorure de calcium, avec lequel l'aldéhyde est en contact. Il arrive quelquefois qu'ils disparaissent d'eux-mêmes, sans qu'on puisse les retrouver dans le liquide.

Le métaldéhyde cristallise en prismes durs, à base carrée, très friables; il se volatilise à 120° sans fondre. Sa vapeur se condense dans l'air, en flocons neigeux, très légers. Il est insoluble dans l'eau, se dissout très bien dans l'alcool et cristallise de nouveau de cette solution.

Sa composition est la même que celle de l'aldéhyde. (FEHLING).

La détermination de la densité de ce corps conduira probablement, comme pour le cas précédent, à une constitution bien différente de celle de l'aldéhyde.

La grande facilité avec laquelle l'aldéhyde se transforme en d'autres corps, qui jouissent de propriétés entièrement différentes, fait présumer que l'action du chlore sur cette substance devra également occasionner des produits très variés et différents de ceux que le même agent donne avec l'alcool.

Les essais que l'on a faits dans le but d'obtenir du chloral avec l'aldéhyde, ont fourni quelquefois une liqueur chlorée, qui devenait solide et blanche par le contact de l'acide sulfurique, et dont l'odeur rappelait celle du chloral insoluble; d'autres fois les matières produites étaient totalement différentes du chloral. Cependant, la transformation particulière que le chloral éprouve sans le concours d'une autre matière, le rapproche tellement de l'aldéhyde, qu'un rapport très intime entre la constitution de ces deux corps ne saurait certainement être méconnu.

Acide acéteux.

Synonymes : *acide aldéhydique, acide lampique.*
Formule de l'acide hydraté : $C_4 H_6 O_2 + aq$.
Il doit renfermer :

			En 100 parties.
4 at. de carbone	= 305,740	—	46,63
8 at. d'hydrogène	= 49,918	—	7,61
3 at. d'oxigène	= 300,000	—	45,76
1 at. acide acéteux hydraté	= 655,658	—	100,00

L'acide anhydre, $C_4 H_6 O_2$, est supposé contenir :

		En 100 parties.
4 at. de carbone	= 305,740 —	66,288
6 at. d'hydrogène	= 37,438 —	6,892
2 at. d'oxigène	= 200,000 —	36,820
1 at. d'acide acéteux anhydre	= 543,178 —	100,000

On a désigné sous ce nom l'acide particulier, qui se forme quand on chauffe de l'oxide d'argent dans de l'aldéhyde ; cet acide reste dans la dissolution en combinaison avec l'oxide métallique. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans cette liqueur, on précipite l'argent, et on obtient un liquide franchement acide qui est l'acide aldéhydique pur mélangé de beaucoup d'eau. Dans cet état, il rougit le tournesol et possède une saveur acide et piquante, et neutralise les alcalis et les oxides métalliques. Cependant on n'est pas parvenu à préparer ses sels à l'état de pureté. Quand on veut évaporer les dissolutions des sels alcalins, elles brunissent dès la première impression de la chaleur, et l'acide se transforme en acide acétique et un corps résineux analogue à la résine d'aldéhyde. Évaporées dans le vide, elles prennent une couleur jaune. Traités à froid par l'acide sulfurique, ces sels noircissent, en dégageant une odeur qui irrite vivement les yeux.

Lorsqu'on traite une dissolution d'aldéhydate de baryte par du nitrate d'argent ou de mercure, il se sépare, par la chaleur, de l'argent ou du mercure métallique, sans qu'il y ait effervescence ; la dissolution contient alors de l'acétate de baryte pur.

La réaction suivante permet d'établir avec assez de certitude la composition de l'acide aldéhydique.

L'aldéhyde chauffé avec de l'oxide d'argent produit un sel d'argent soluble, en réduisant une partie de l'oxide à l'état métallique ; on peut supposer, sans commettre d'erreur, que ce nouveau sel d'argent renferme 1 atome d'oxide d'argent. En traitant la dissolution de ce sel d'argent par de l'eau de baryte, de manière à précipiter tout l'oxide d'argent, et en chauffant le précipité dans la dissolution du sel de baryte nouvellement formé, l'oxide d'argent est complétement réduit et l'on obtient de l'acétate neutre de baryte.

Dans ce dernier, l'oxigène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 3; mais 1 de ces 3 atomes d'oxigène était combiné avec l'argent dans l'aldéhydate, et a été abandonné par l'argent dans la transformation de l'acide aldéhydique en acide acétique. Donc la formule $C_4\ H_6\ O_3$ exprimant la composition de l'acide acétique anhydre, il faudra que l'acide aldéhydique sec soit représenté par $C_4\ H_6\ O_2$.

L'acide aldéhydique paraît être un des éléments de l'*acide lampique* que DAVY et FARADAY ont observé les premiers, et qui fut étudié plus tard, d'une manière imparfaite, par DANIELL et CONNELL.

Lorsqu'on fixe un fil de platine d'une certaine épaisseur et tourné en spirale au-dessus de la mèche d'une lampe alimentée par de l'alcool ou de l'éther, et qu'on éteint la lampe dès que le fil est incandescent, celui-ci continue à rougir dans les vapeurs d'alcool ou d'éther, mélangées d'air. Au-dessus de la lampe, on remarque une odeur particulière, qui provoque le larmoiement. Si l'on renverse alors sur la lampe un appareil propre à condenser les vapeurs qui se développent, on obtient un liquide acide composé de plusieurs acides, parmi lesquels on distingue notamment l'acide formique (CONNELL).

Les sels à base alcaline que DANIELL a préparés avec ce produit acide, avaient, à peu de chose près, la même composition que les acétates; mais ils en différaient essentiellement par leurs réactions avec les sels d'argent et ceux de mercure. Leurs dissolutions, chauffées avec ces sels, se réduisaient en dégageant de l'acide carbonique. Une partie du métal restait en dissolution à l'état d'acétate. Cette propriété conduisit CONNELL à supposer que cet acide était un mélange d'acide acétique et d'acide formique. Mais comme les sels de cet acide, à base alcaline, brunissent fortement quand on les évapore, et que l'acide isolé lui-même noircit beaucoup avec l'acide sulfurique, cela prouve bien qu'ils contenaient un autre acide, car ni l'acide formique, ni l'acide acétique ne présentent cette réaction. C'était donc plutôt de l'acide aldéhydique.

DANIELL regardait l'acide lampique comme une combinaison d'acide acétique avec un corps résineux.

Des recherches consciencieuses faites sur l'acide aldéhydique, obtenu directement au moyen de l'aldéhyde et de l'oxide d'argent, pourront seules décider s'il est identique avec l'acide lampique.

Quand on soumet l'éther nitreux ordinaire, qui contient toujours une certaine quantité d'aldéhyde, à une telle combustion lente, le fil de platine se recouvre d'une matière jaune clair, résineuse et azotée, soluble dans l'alcool et l'eau, et insoluble dans l'éther. Sa dissolution aqueuse a une saveur amère, et rougit le curcuma; son odeur rappelle celle de l'ammoniaque; elle réduit les sels d'argent et ceux de mercure.

Acide acétique.

Formule de l'hydrate : $C_4\, H_6\, O_3 + aq. = \overline{A}$.

4 at. de carbone	305,740
6 at. d'hydrogène	37,439
3 at. d'oxigène	300,000
1 at. d'acide acétique anhydre	643,179
1 at. d'eau	112,480
1 at. d'acide acétique hydraté	755,659

D'après les analyses de Prout et de Berzélius, il renferme :

	Proust.		Berzélius.		Calcul.
C	47,05	C	46,83	—	47,53
H_2O	52,95	H	6,35	—	5,82
		O	46,82	—	46,65
	100,00		100,00	—	100,00

Le *vinaigre* brut est connu depuis les temps les plus reculés; les alchimistes connaissaient le *vinaigre radical;* Stahl et Westendorf firent connaître la manière de se procurer un acide plus fort, en décomposant les acétates par l'acide sulfurique. Loewitz, de Saint-Pétersbourg, fut le premier qui, en 1793, préparât l'acide acétique hydraté à l'état pur. Depuis fort longtemps on fabrique du vinaigre au moyen du vin, de la bière et de tous les liquides fermentescibles; le moût de bière et toutes les liqueurs sucrées peuvent également servir à la fabrication du vi-

naigre, lorsqu'elles ont d'abord subi la fermentation alcoolique. On a observé de bonne heure que l'acidification des liqueurs spiritueuses est accompagnée d'une élévation de température, et que la richesse du produit en vinaigre est toujours d'autant plus grande que le mélange employé contient plus d'alcool. De même, on a reconnu bientôt que l'accès de l'air est une condition indispensable pour que l'acidification ait lieu.

Mais comme les liqueurs fermentées qui fournissent le vinaigre ordinaire renferment toujours des matières étrangères, que l'influence de l'air modifie également, de sorte qu'elles accompagnent dans cet état le produit de l'acidification de l'alcool, on n'avait jamais réussi à donner une explication scientifique du phénomène. On le comparait à la fermentation du jus de raisin; cependant ces deux phénomènes n'ont aucune analogie, si ce n'est qu'ils s'opèrent l'un et l'autre spontanément et avec le concours de l'air. Cette circonstance a fait adopter le nom de *fermentation acide* pour désigner l'effet de l'acidification. Ces opinions prirent une direction plus positive par la découverte remarquable de J. DAVY, qui observa que le noir de platine en contact avec l'alcool devient incandescent en donnant naissance à de l'acide acétique; c'est ce fait qui fournit à DOEBEREINER la clef du développement théorique de la transformation de l'alcool en acide acétique. Ce dernier chimiste démontra, en effet, que l'alcool, en absorbant de l'oxigène, donne de l'eau et de l'acide acétique sans dégager de l'acide carbonique. En mesurant le volume d'oxigène absorbé par une quantité déterminée d'alcool, il parvint à prouver que les éléments de 1 atome d'alcool se combinent avec 4 atomes d'oxigène, de sorte que, la composition de l'acide acétique étant d'ailleurs connue, il était facile d'en conclure qu'il devait se former 1 atome d'acide acétique et 3 atomes d'eau :

$$C_4H_{12}O_2 + 4O = C_4H_6O_3 + 3H_2O.$$

Nous avons vu plus haut de quelle manière les 4 atomes d'oxigène se distribuent dans cette opération, et quelle est la marche que suit l'oxidation des éléments de l'alcool.

Il est cependant nécessaire de donner quelques développements sur le procédé ordinaire de l'acidification, afin de montrer

trer quel est le meilleur parti qu'on puisse tirer du concours des matières étrangères qui sont actives dans cette opération, et de diriger l'attention vers tout ce qui peut favoriser l'absorption de l'oxigène par l'alcool. L'action elle-même est une combustion lente, que l'on peut comparer à la transformation du bois en ulmine ou en général aux phénomènes de putréfaction que présentent les matières organiques.

L'alcool pur ou étendu d'eau ne s'acidifie pas à l'air, tandis que le vin, la bière ou d'autres liqueurs fermentées qui, outre l'alcool, contiennent des matières organiques étrangères, se décomposent facilement au contact de l'air, à une certaine température. L'alcool étendu subit la même transformation, quand on y ajoute certaines matières organiques, telles que de l'orge germée, du miel, du vin, du marc de raisin, du ferment ou même du vinaigre déjà tout formé. Le rôle que jouent ces matières dans l'acidification consiste donc à mettre l'alcool en état d'absorber de l'oxigène, car, à lui seul, il ne possède pas cette faculté. En considérant l'ensemble des phénomènes, il ne peut pas y avoir le moindre doute à cet égard. L'acidification de l'alcool est absolument du même ordre que l'action qui provoque la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb; de la même manière que l'oxigène de l'air est transporté sur l'acide sulfureux par l'intermédiaire du bioxide d'azote, de même aussi les substances organiques, en présence de l'esprit de vin, absorbent l'oxigène, et le mettent dans un état particulier qui le rend susceptible d'être absorbé par l'alcool. Les essais ingénieux que DE SAUSSURE a publiés récemment sur l'action qu'exercent les substances fermentescentes sur un mélange de gaz hydrogène et d'oxigène, lèvent toute espèce de doute à ce sujet.

En effet, ce savant a trouvé qu'en exposant, à une température convenable, à l'action de ce mélange, du terreau humide, des graines humectées ou des débris de végétaux, il disparaît une certaine quantité de gaz dans les proportions pour former de l'eau; s'il n'y avait pas eu d'hydrogène, il n'aurait pu se former que des produits de l'oxidation des matières organiques. En remplaçant l'hydrogène par de la vapeur d'alcool, nous aurons toutes les conditions nécessaires pour l'acidification. Les copeaux et la

sciure de bois humides absorbent l'oxigène de l'air avec rapidité; peu à peu ils disparaissent (pourrissent), en donnant naissance à de l'acide carbonique et à une matière soluble dans l'eau. Cette propriété d'absorber l'oxigène reste la même, quand on humecte le bois avec de l'esprit de vin ou de l'alcool étendu, mais dans ce cas l'oxigène se porte sur l'alcool et non pas sur le bois, et on obtient ainsi de l'acide acétique. Le noir de platine très divisé se comporte de la même manière avec l'oxigène; il en condense dans ses pores une quantité très considérable, sans qu'il se forme de l'oxide, car, dans le vide, il abandonne de nouveau tout le gaz qu'il avait absorbé. Les éléments des matières organiques se combinent peu à peu avec l'oxigène, tandis que le platine reste intact dans ces circonstances. Quand on humecte le platine avec de l'alcool étendu, il cède l'oxigène condensé à l'hydrogène de ce dernier, d'où il résulte de l'eau et de l'aldéhyde qui passe à l'état d'acide acétique, en présence d'un excès d'oxigène. En continuant à absorber de l'oxigène, le platine le cède constamment à l'alcool sans éprouver lui-même la plus légère altération; les matières organiques, au contraire, prennent des formes différentes à la température élevée à laquelle l'acidification a lieu; il se produit dans la liqueur chaude, comme dans les eaux thermales, des végétations particulières, qui se déposent en grande quantité au fond des vases, sous forme de masses blanches, gélatineuses, connues sous le nom de *générateur ou mère du vinaigre*.

Le vin et la bière ne s'acidifient à l'air que lorsqu'ils renferment des matières capables d'en absorber l'oxigène. Le jeune vin, même le plus clarifié, dépose encore pendant plusieurs années de la *lie baissière* quand on le conserve dans un endroit frais; cette lie provient de l'oxidation de certaines matières azotées qui sont dissoutes dans le vin. Pour peu que la température s'élève, un tel vin se transforme en vinaigre, tant qu'il contient de ces matières qui absorbent l'oxigène. Le vin vieux, qui ne forme plus de dépôt, s'acidifie d'autant moins facilement qu'il contient moins de ces matières étrangères.

La même chose a lieu pour la bière; celle qui a fermenté à la température ordinaire, dans des tonneaux, renferme encore une grande quantité de matières azotées oxidables. Mais si on la laisse

fermenter pendant cinq ou six semaines dans un endroit assez frais pour empêcher l'acidification, elle dépose complétement la lie baissière et perd, par cela même, la faculté de s'acidifier à la température ordinaire. Une bière de cette espèce est celle qu'on fabrique en Bavière.

Toutes les matières végétales ou parties de plantes, tous les fruits charnus, pris à l'état frais, se comportent avec l'oxigène comme le noir de platine; en présence de l'alcool étendu, ils entretiennent l'acidification, c'est-à-dire, ils absorbent de l'oxigène et le cèdent à l'alcool.

L'effet que ces matières organiques produisent dans l'acte de l'acidification a été attribué à une force particulière, à laquelle on a donné le nom de *force catalytique;* cette force se manifeste, comme on suppose, par le simple contact de certaines matières, et occasionne des décompositions et des combinaisons nouvelles, sans que ces matières elles-mêmes y prennent une part directe, comme c'est le cas pour les actions chimiques ordinaires. Sans aucun doute, on aurait également déduit la formation de l'acide sulfurique de l'influence de cette force catalytique, si le hasard n'avait pas dévoilé et mis dans son vrai jour le rôle que le deutoxide d'azote joue dans cette action; en effet, ce gaz se colore en présence de l'oxigène, et se décolore de nouveau par le contact de l'eau, en abandonnant à l'acide sulfureux l'oxigène qu'il avait absorbé.

Ce qui précède suffira, je pense, pour faire saisir les principes de la fabrication ordinaire du vinaigre.

En petit, on peut se procurer un vinaigre fort et agréable, en exposant, pendant quelques semaines, le mélange suivant à un endroit chaud : 100 parties d'eau, 13 parties d'eau-de-vie, 4 parties de miel et 1 partie de tartre cru; ou bien : 120 parties d'eau, 12 parties d'eau-de-vie, 3 parties de cassonnade, 1 partie de tartre cru et $^1/_2$ partie de levure.

Pour fabriquer le vinaigre en grand, on se sert du moût de bière, qui a déjà subi la fermentation alcoolique, et on l'expose dans des vases ouverts, avec un peu de levure, dans des chambres chauffées jusqu'à ce que l'acidification soit complète.

Dans les pays vignobles, on emploie le vin qui a commencé à s'aigrir; après y avoir ajouté un peu de vinaigre, on l'abandonne

dans de grandes cuves ouvertes, remplies de grappes de raisin. De temps à autre, on soutire le liquide; de cette manière, les grappes imprégnées de liqueur alcoolique viennent en contact avec l'air et en absorbent l'oxigène en s'échauffant. En soutirant et reversant le mélange alternativement, l'action se termine extrêmement vite. On renforce le vinaigre à volonté, en y ajoutant plus ou moins d'eau-de-vie.

Le temps nécessaire pour que l'acidification s'accomplisse, peut être beaucoup abrégé, si l'on observe exactement toutes les circonstances qui favorisent l'oxidation de l'alcool, à savoir les conditions de température, l'accès de l'air et la surface étendue du mélange. C'est sur ces principes, dictés par la science, que repose le procédé expéditif que WAGEMANN et SCHUZENBACH ont introduit en Allemagne pour la fabrication du vinaigre.

Voici en quoi il consiste :

On se procure un mélange de 1 partie d'alcool de 80 centièmes avec 4 à 6 parties d'eau, auquel on ajoute environ $^1/_{1000}$ de ferment, de vinaigre, de miel ou de moût de bière. Pour l'acescence de ce mélange, on choisit un tonneau assez élevé et percé de trous en haut et à la partie moyenne, afin que l'air y puisse circuler librement; après l'avoir bourré de copeaux de hêtre, imbibés préalablement d'un vinaigre très fort, on verse le mélange par-dessus, goutte à goutte, de sorte que la surface en est multipliée à l'infini. Avant de verser le mélange pour la première fois, on le porte à 24° ou 28°, dès lors sa température s'élève très rapidement, dans l'intérieur du tonneau, jusqu'à 38° ou 40°. Si toutes les conditions sont observées, le mélange conserve cette température pendant toute la durée de l'opération. Lorsque la liqueur a enfin traversé le tonneau trois ou quatre fois, tout l'alcool qu'elle contenait est transformé en acide acétique; l'opération est terminée au bout de vingt-quatre ou trente-six heures. Il est évident que toutes espèces de liquides alcooliques, particulièrement les vins et les cidres, peuvent être acidifiés dans cet appareil.

Si la quantité d'oxigène, contenue dans l'air, qui circule dans le tonneau, n'est pas suffisante pour transformer l'alcool en acide acétique, mais seulement pour le convertir en aldéhyde, on perd une portion d'alcool équivalente à la portion d'aldéhyde qui

s'échappe avec l'air désoxigéné. En distillant le vinaigre obtenu, et chauffant le produit avec de l'hydrate de potasse, on obtient une coloration brune qui dénote la présence de l'aldéhyde. Par cette raison, il faut avoir soin d'éconduire l'air qui s'est désoxigéné hors du local, au moyen de tuyaux en bois qu'on adapte sur les tonneaux. L'addition de certaines matières aromatiques, d'huiles essentielles et de traces seulement de vinaigre de bois empêchent l'acidification de l'alcool.

Le bon vinaigre de ménage ou de pharmacie doit saturer 30 à 32 grains de carbonate de potasse par once; il renferme dans ce cas 5 pour cent d'acide acétique anhydre et possède une pesanteur spécifique de 1,01 à 1,03.

Quand le vinaigre contient en dissolution des matières organiques étrangères, il éprouve une décomposition continuelle; l'acide acétique disparaît peu à peu, et est remplacé par des matières gélatineuses qui apparaissent, sous forme de pellicules ou de crême floconneuse. Souvent il se forme dans le vinaigre une infinité de vibrions, que l'on peut apercevoir à l'œil nu; ces infusoires naissent en partie déjà pendant l'acte de l'acidification, en partie seulement après, lorsqu'on conserve le vinaigre. On peut en éviter la formation, en recouvrant avec de la mousseline les ouvertures qui laissent arriver l'air à la liqueur acidifiante. De même en portant le vinaigre à l'ébullition, tous ces animalcules périssent. Il arrive quelquefois que le vinaigre est falsifié par des acides inorganiques, tels que l'acide sulfurique ou l'acide muriatique; mais il est facile de découvrir ces fraudes, à l'aide des sels de baryte et de ceux d'argent. Cependant il faut bien remarquer que les diverses espèces de vinaigre renferment en général une petite quantité de sulfates. Dans le vinaigre de vin, on trouve également du tartre, mais les précipités que l'on obtient alors avec les sels d'argent ou de baryte se redissolvent dans l'acide nitrique. D'après KUEHNE, tout vinaigre qui renferme des acides minéraux trouble une dissolution d'émétique. S'il contient des matières âcres, telles que du poivre d'Espagne, du bois-gentil ou de la racine de pyrèthre, on en reconnaît aussitôt la présence, après l'avoir saturé par un alcali ou bien par du carbonate de chaux.

L'odeur agréable et rafraîchissante que présentent les diffé-

rentes espèces de vinaigre, provient d'une petite quantité d'éther acétique.

Les vinaigres qu'on rencontre dans le commerce renferment toujours une certaine quantité de matières étrangères, qui se trouvaient en dissolution dans le vin ou le moût de bière qui a servi à les fabriquer.

En distillant ces vinaigres, on obtient un produit plus pur qui est exempt de toutes les parties non volatiles, avec lesquelles le vinaigre brut était mélangé, mais qui contient moins d'acide que celui-ci.

Pour l'empêcher de prendre une odeur empyreumatique, on le mélange d'abord avec du poussier de charbon avant de le distiller.

Le vinaigre pur est parfaitement limpide et ne s'altère pas pendant qu'on le conserve.

Le résidu acide de la première distillation fournit un acide plus faible quand on le distille une seconde fois. Le vinaigre très étendu peut être concentré par la congélation; mais cette opération entraîne toujours des pertes considérables.

Le vinaigre que l'on obtient avec l'eau-de-vie et l'eau, au moyen du procédé rapide que nous avons indiqué plus haut, peut pour la pureté être comparé au vinaigre distillé.

Le *vinaigre de bois*, ou l'acide pyroligneux, s'obtient en grand par la distillation sèche du bois, dans des fourneaux convenablement disposés.

La séparation de l'acide d'avec le goudron et les huiles qui l'accompagnent, s'exécute d'une manière purement mécanique. On obtient ainsi une liqueur brune qui possède une odeur et une saveur fortement empyreumatique; rectifiée dans des vases en verre, elle fournit le vinaigre de bois ou l'acide pyroligneux rectifié.

Le vinaigre de bois rectifié est un liquide un peu plus fluide que le produit brut, jaune brun clair et transparent; son odeur et sa saveur rappellent celles du vinaigre brut, mais elles sont moins désagréables et moins empyreumatiques.

L'un et l'autre se composent essentiellement d'acide acétique et d'eau. Cependant, le produit distillé contient une plus grande quantité d'acide que le vinaigre brut.

Outre cela, ils renferment de l'huile empyreumatique, c'est-à-

dire, un mélange de paraffine, d'eupione, et peut-être aussi de naphtaline, de la résine pyrogénée de BERZÉLIUS, de l'esprit pyroacétique, de l'esprit de bois et de la kréosote. C'est à ces différents principes que le vinaigre de bois doit sa couleur, son odeur et ses propriétés médicinales. Le vinaigre de bois agit comme poison, surtout quand il n'est pas rectifié.

Hydrate d'acide acétique. — L'acide acétique anhydre n'a jamais été isolé.

On obtient l'hydrate en distillant les acétates secs avec de l'acide sulfurique.

En grand, on prend 3 parties d'acétate de soude bien sec et pulvérisé, que l'on introduit dans une cornue d'une capacité double. Pour décomposer ce sel, on emploie 9,7 parties d'acide sulfurique hydraté, dont on a préalablement chassé l'acide nitreux et l'eau, en le portant à l'ébullition, et qu'on laisse refroidir jusqu'à 50°.

La forte chaleur, qui se produit par la mixtion, suffit déjà pour que $^1/_8$ de l'acide acétique distille; pour faire passer le reste, on chauffe doucement jusqu'à ce que le résidu dans la cornue soit entièrement liquide. La première portion qui passe est plus faible que celle qu'on obtient par la chaleur artificielle; on mélange les produits, et on les rectifie pour enlever l'acide sulfurique et le sulfate de soude qui auraient été projetés. Les proportions indiquées donnent 2 parties d'acide concentré, renfermant 20 pour cent d'eau. On recueille à part les deux derniers tiers de la distillation et on les expose dans un flacon bien bouché à une température de — 4° à — 5° pour faire cristalliser l'acide; on sépare les cristaux de la liqueur étendue, on les égoutte, et après les avoir fondus, on les fait cristalliser de nouveau. De cette manière, on obtient l'hydrate d'acide acétique à l'état pur.

Une autre manière de se procurer ce corps consiste à distiller, comme précédemment, 3 parties d'acétate de plomb sec, et 0,8 parties d'acide sulfurique concentré.

Autrefois, on le préparait en soumettant l'acétate de cuivre cristallisé à la distillation sèche; le produit portait le nom de *vinaigre radical* (esprit de cuivre); mais il renfermait toujours une certaine quantité d'eau.

Pour empêcher l'acide acétique d'entraîner de l'acide sulfureux pendant qu'on le rectifie, il faut avoir soin d'ajouter, avant la distillation, une certaine quantité d'oxide puce; le peroxide de manganèse est moins avantageux.

Quand on fait digérer de l'acide acétique renfermant 20 pour cent d'eau, avec du sulfate de soude anhydre, il lui abandonne une partie de son eau, et on obtient une plus grande quantité d'hydrate cristallisé, en rectifiant la liqueur surnageante, après l'avoir décantée.

L'acide acétique cristallise au-dessous de 17° C. en lames ou en tables transparentes d'un grand éclat; à une température supérieure à 17° C., il fond en un liquide limpide d'une densité de 1,063; son odeur est pénétrante et caractéristique, sa saveur très mordicante; il fait naître des ampoules sur la peau comme un acide minéral.

L'acide liquide bout à 120°; il fume dans l'air humide et en attire l'humidité. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool, l'éther et plusieurs huiles essentielles. Il dissout le camphre et quelques résines.

La vapeur d'acide acétique en ébullition s'enflamme à l'approche d'une bougie allumée, en brûlant avec une flamme bleu pâle, et produisant de l'acide carbonique et de l'eau.

L'acide sulfurique concentré se mélange avec l'acide acétique; quand on vient à chauffer la masse, elle noircit en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide nitrique n'exerce aucune action sensible. L'acide periodique transforme l'acide acétique en acide formique, met de l'iode en liberté, et passe lui-même à l'état d'acide iodique.

Le chlore est sans action à froid et dans l'obscurité; mais en exposant le mélange aux rayons solaires, l'hydrogène de l'acide acétique est enlevé sous forme d'acide chlorhydrique, et remplacé exactement par 3 équivalents de chlore (*acide chloracétique*).

Quand on fait passer les vapeurs d'acide acétique à travers un tube chauffé au rouge obscur, elles se décomposent en acide carbonique et acétone; l'acétone se décompose lui-même à une température élevée, en gaz inflammables et dépôt de carbone.

Acide acétique aqueux. — Quand on mélange l'hydrate d'acide acétique avec une certaine proportion d'eau, le volume du mélange

est plus petit que la somme des volumes d'eau et d'acide séparément, et de plus, ce mélange présente une densité plus grande que celle de l'hydrate.

Un mélange de poids égaux d'hydrate d'acide acétique et d'eau possède la même densité que l'acide le plus pur ; celui qui présente le maximum de densité = 1,07, bout à 104° et est composé de 77,2 d'hydrate d'acide acétique et de 22,8 d'eau, c'est-à-dire de 3 atomes d'eau et de 1 atome d'acide anhydre.

L'acide acétique plus dilué, qui sert en médecine et à d'autres usages, s'obtient en général par la distillation des acétates avec de l'acide sulfurique plus ou moins étendu.

Celui qui se trouve dans le commerce, sous le nom de *vinaigre concentré*, provient du pyrolignite de soude. On le prépare en distillant 10 parties de sel cristallisé avec 6 parties d'acide sulfurique concentré, dans des vases en cuivre ou en fonte, mais dont le chapeau est en grès ou en verre. En rectifiant le produit brut, on recueille à part les premières portions qui sont moins concentrées. L'acide que l'on obtient ainsi a une densité de 1,035 ; 2 parties neutralisent 1 partie de carbonate de potasse.

Tous les autres acides, lorsqu'on vient à les étendre d'eau, diminuent de densité dans le même rapport que cette quantité d'eau augmente ; l'acide acétique, au contraire, devient par là plus dense jusqu'à une certaine limite, d'où il résulte que l'acide qui possède le poids spécifique le plus élevé, neutralise moins d'alcali que l'acide le plus fort. On attribuait autrefois cette anomalie bizarre à une modification particulière de l'acide, et comme on ne connaissait alors l'acide formique qu'imparfaitement et qu'on le prenait pour une espèce d'acide acétique, on avait établi l'existence d'un *acide acéteux*. Du reste, DUMAS signale, dans son Traité de chimie, plusieurs différences bien marquées que présentent les acides du commerce. Ainsi l'hydrate pur dissout l'oxide rouge de mercure et se combine avec lui ; certaines autres espèces de vinaigre, en contact avec le même oxide, ne donnent naissance qu'à un sel de protoxide sans qu'on puisse comprendre ce qu'est devenue la moitié de l'oxigène que l'oxide rouge a abandonnée pour passer à l'état de protoxide. Cette réaction est due évidemment à la présence de matières étrangères.

L'hydrate d'acide acétique pur doit être limpide et cristalliser facilement, sa vapeur doit s'enflammer, son odeur ne doit pas être empyreumatique ni rappeler celle de l'acide sulfureux; étendu d'eau, il ne doit donner de précipité ni avec les sels de baryte, ni avec ceux d'argent. On y reconnaît la présence de l'acide nitrique en le traitant à chaud par une dissolution d'indigo, qui, comme on sait, est décolorée par ce dernier.

L'acide acétique cristallisable peut, en raison de son odeur pénétrante, servir à rappeler des personnes évanouies. Le vinaigre distillé est employé en pharmacie dans la préparation d'un grand nombre de remèdes. L'acide pyroligneux est très estimé en médecine pour servir extérieurement contre les ulcères et les plaies, en vertu de la kréosote et d'autres matières empyreumatiques qu'il contient.

On l'emploie aussi pour conserver les viandes et d'autres matières animales, qui entrent facilement en putréfaction.

Acétates.

L'acide acétique forme des sels solubles avec l'ammoniaque et les oxides métalliques; il n'y a que peu d'exceptions sous ce rapport, telles que les sels de molybdène et de tungstène, qui sont insolubles, et ceux d'argent et de protoxide de mercure qui sont très peu solubles.

Dans les acétates neutres, il y a trois fois plus d'oxigène dans l'acide que dans la base.

L'acide acétique peut former des sels basiques, qui renferment $^1/_2$ fois ou 3 fois autant de base que les sels neutres.

Tous les acétates sont décomposés par la chaleur. Les sels à base d'alcali ou de terre alcaline donnent de l'acétone, qui passe à la distillation avec l'eau de cristallisation, et laissent un résidu de carbonates. On se rend facilement compte de cette décomposition, en considérant que l'acide acétique anhydre renferme les éléments de 1 atome d'acétone et de 1 atome d'acide carbonique. L'acétone est ordinairement souillé d'une huile pyrogénée (*dumasine* de KANE, C_{10} H_{16} O), qui résulte de sa propre décomposition à une température plus ou moins élevée.

Les autres acétates fournissent, dans les mêmes circonstances,

un mélange d'acide acétique, d'acide carbonique et d'acétone, en laissant pour résidu l'oxide ou le métal pur.

Les dissolutions des acétates alcalins, surtout à excès d'alcali, éprouvent une décomposition spontanée quand elles sont étendues ; la base se combine avec de l'acide carbonique, et il se forme dans la liqueur des matières ou des végétations gélatineuses.

Traités par l'acide sulfurique concentré, les acétates répandent l'odeur particulière de l'acide acétique.

La manière la plus sûre pour reconnaître la présence de l'acide acétique ou d'un acétate dans une substance donnée, est de la distiller avec de l'acide sulfurique étendu, et de mettre le produit en contact à froid avec de l'oxide de plomb. S'il y a de l'acide acétique, l'oxide de plomb s'y dissout, et la dissolution présente une réaction alcaline.

On peut mélanger les acétates alcalins avec des sels de fer, d'étain et de chrome sans qu'il y ait de réaction; mais si l'on porte le mélange à l'ébullition, tout le fer, l'étain ou le chrome se précipite à l'état de sel basique. Si on laisse le précipité en contact avec la liqueur, il se redissout par le refroidissement.

Acétate d'oxide d'éthyle.

Formule : $C_4 H_6 O_3 + C_4 H_{10} O$, ou bien $\overline{A}$, $\underline{Ae}$ $\dot{O}$.

Synonyme : *éther acétique*.

D'après les analyses de J. L. et de DUMAS et BOULLAY, il est composé de :

	Dumas et Boullay.		Liebig.		Calcul.
C	54,820	—	54,47	—	55,02
H	8,775	—	9,67	—	8,98
O	36,425	—	35,86	—	36,00
	100,000		100,00		100,00

LAURAGUAIS fut le premier qui préparât l'éther acétique, en 1759. SCHÉELE prétendit, en 1782, que l'on n'obtient pas d'éther acétique sans le concours d'un acide minéral, notamment de l'acide sulfurique. BUCHHOLZ, en 1805, SCHULZE et LICHTENBERG, en 1806, confirmèrent cette assertion. Cependant, on

obtient de l'éther acétique, en petite quantité, en distillant un mélange d'acide acétique et d'alcool, et cohobant le produit à plusieurs reprises; une addition infiniment petite d'acide sulfurique en favorise singulièrement la formation.

Dumas et Boullay se sont occupés, en 1827, des divers éthers composés (Ann. de chim. et de phys., tome 37, page 21), dans le but d'arriver à leur véritable constitution, et c'est à cette occasion qu'ils ont étudié l'éther acétique.

Pour préparer l'éther acétique, on distille 16 parties d'acétate de plomb anhydre, 4 parties ½ d'alcool et 6 parties d'acide sulfurique concentré, ou bien 10 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique concentré et 6 parties d'alcool de 80 ou 85 centièmes. On introduit le produit dans une cornue tubulée et on y ajoute de la chaux, tant qu'il présente une réaction acide; après y avoir mélangé un même volume de chlorure de calcium, on distille au bain-marie.

On obtient ainsi une quantité d'éther acétique égale au poids de l'alcool employé. Les dernières traces d'alcool qu'il pourrait entraîner peuvent être enlevées, lorsqu'on le fait digérer de nouveau avec du chlorure de calcium, et qu'on le soumet à une seconde distillation, après l'avoir décanté.

Il faut avoir soin de mêler d'abord l'acide sulfurique avec l'alcool, et de verser le mélange froid dans la cornue sur le sel bien pulvérisé. La chaleur doit être très modérée au commencement; vers la fin, au contraire, il faut faire bon feu, en ayant soin de bien refroidir le récipient. Au commencement de la rectification, on obtient une petite quantité d'éther libre.

Autrefois, on préparait l'éther acétique en distillant un mélange d'alcool et d'acide acétique concentré; cette méthode n'est cependant pas avantageuse. On obtient aussi ce corps en distillant au bain-marie 6 parties de sulfate d'oxide d'éthyle et de potasse, ou tout autre sulfovinate avec de l'acide acétique concentré. L'éther acétique se forme toutes les fois que l'alcool est exposé à l'action de l'oxigène, ou bien que l'acide acétique naissant vient en contact avec l'alcool; il se produit en outre dans la décomposition d'une dissolution alcoolique d'acétate de potasse par

l'acide carbonique, et dans la réaction du chlore et du brome sur l'alcool.

Voici la réaction qui s'opère lorsqu'on prépare l'éther acétique avec le bisulfate d'éthyle et l'acétate de soude ou de plomb :

$$C_4\,H_{10}\,O, 2\,SO_3, H_2\,O + \overline{A}, NaO = \overline{A}, C_4\,H_{10}\,O + NaO, 2SO_3, H_2\,O.$$

L'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur rafraîchissante, très inflammable et brûlant avec une flamme jaune pâle. Il bout à 74° ; sa densité est de 0,89 à 15°. Il est sans action sur les couleurs végétales. Quand il est pur, il se conserve sans altération ; l'eau ou l'alcool l'acidifient peu à peu. Il est soluble dans 7 parties d'eau, et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Quand on l'agite avec du chlorure de calcium, il en dissout une certaine quantité et se prend en une masse molle et cristalline qui abandonne de nouveau l'éther quand on le dissout dans l'eau. Les alcalis le décomposent avec la plus grande facilité. L'acide sulfurique concentré le décompose à chaud en éther et acide acétique. L'acide chlorhydrique le convertit en éther chlorhydrique, l'acide nitrique en éther nitreux ; l'acide acétique est mis en liberté dans l'un et l'autre cas (DUFLOS).

L'esprit acético-éthéré des pharmaciens est un mélange d'une partie d'éther acétique et de 3 parties d'alcool.

L'éther acétique dissout les huiles essentielles, plusieurs résines, en général toutes les substances solubles dans l'éther ordinaire.

Acétates d'ammoniaque.

A) Sel acide. On obtient ce sel en distillant un mélange intime d'acétate de potasse et de sel ammoniac par parties égales, à une température aussi basse que possible. Il se dégage d'abord de l'ammoniaque pure, ensuite il distille un sel acide sous forme d'un liquide pesant, épais et incolore, qui se solidifie à la température ordinaire.

Il cristallise en aiguilles, groupées autour d'un centre commun, transparentes et incolores ; il possède une réaction acide, se liquéfie à l'air humide, et se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool.

B) *Sel neutre.* — On le prépare en faisant fondre le sel précédent au bain-marie, et le saturant de gaz ammoniac séché sur de la chaux vive, jusqu'à ce que la masse se solidifie; ou bien on sature de l'acide acétique cristallisable par du gaz ammoniac.

Ce sel présente une masse solide, blanche, inodore, très soluble dans l'eau et l'alcool; il a une faible réaction acide, et perd de l'ammoniaque par la chaleur, en passant à l'état de sel acide.

En pharmacie, on prépare depuis longtemps ce sel à l'état liquide. En 1732, BOERHAAVE donna le premier la description de ce liquide et le proposa comme remède; MINDERER l'apporta plus tard en Écosse, où il eut beaucoup de succès, et c'est alors qu'il reçut le nom d'*esprit de Minderer*.

La manière la plus simple pour le préparer consiste à saturer 6 parties d'ammoniaque aqueuse d'une densité de 0,96, par du vinaigre concentré, et d'ajouter au mélange une quantité d'eau suffisante pour que le tout fasse 24 parties. On purifie le produit en l'agitant avec $^1/_{30}$ ou $^1/_{20}$ de charbon et filtrant. On peut aussi, et c'est même plus avantageux, ajouter moins d'eau d'abord et laver le filtre jusqu'à ce qu'on obtienne la quantité voulue de mélange. Quand on connaît la quantité de vinaigre concentré nécessaire pour neutraliser l'ammoniaque, on peut mêler directement les deux liquides dans les proportions convenables. L'emploi du charbon est indispensable pour enlever l'odeur particulière que lui laisse l'alcali volatil.

La nouvelle pharmacopée prussienne recommande de préparer ce corps en saturant directement l'ammoniaque par du vinaigre concentré, sans ajouter de l'eau. D'après d'autres pharmacopées, on le prépare en saturant 3 parties de carbonate d'ammoniaque sec par du vinaigre concentré, et ajoutant à la liqueur neutre une quantité d'eau convenable pour obtenir 24 parties. Dans cette opération, il faut avoir soin d'employer du carbonate d'ammoniaque pur qu'on a préparé soi-même, car on sait que le carbonate du commerce contient du plomb et ne renferme pas toujours la même quantité d'ammoniaque. Sans ces précautions, on n'aurait qu'un produit de force variable et souillé de solutions métalliques.

Un mélange par parties égales de cette liqueur concentrée et

d'eau, compose l'*acétate d'ammoniaque étendu* ou l'*esprit de Minderer,* que l'on trouve dans plusieurs pharmacopées récentes.

Dans le principe, l'esprit de Minderer s'obtenait en saturant le vinaigre distillé ou brut par du carbonate d'ammoniaque sec ou liquide (*sel de corne de cerf*); d'après BUCHHOLZ, ce produit renferme six fois moins de matière active que l'esprit obtenu d'après la recette de l'ancienne pharmacopée prussienne. Il serait vraiment à désirer que l'on fût plus d'accord sur la préparation d'un remède dont on fait un si fréquent usage.

D'après BRONNER, l'esprit de Minderer étendu, préparé au moyen de l'acide pyroligneux rectifié, se détériore très facilement.

L'acétate d'ammoniaque liquide est incolore, d'une saveur salée et un peu brûlante. La chaleur lui fait éprouver une décomposition partielle; il se dégage d'abord de l'ammoniaque, et ensuite de l'acétate acide qui se dépose en aiguilles; à la fin le sel lui-même se volatilise sans laisser de résidu. La pesanteur spécifique de la liqueur concentrée est de 1,04.

Quand on en fait usage en médecine, il faut avoir soin de ne pas le mêler avec des alcalis fixes, ou avec certains sels métalliques.

Acétate de potasse.

Formule : $C_4 H_6 O_3, KO = \overline{A}, KO$.

Déjà au XIIIe siècle, RAYMOND LULLE décrivit l'acétate de potasse (*terre foliée de tartre*).

On le prépare en saturant l'acide acétique concentré, ou le vinaigre distillé par du carbonate de potasse pur; on évapore à siccité, en ayant soin d'y ajouter un léger excès d'acide acétique. Sans cette précaution, le produit prend une réaction alcaline et jaunit facilement quand il est sec. Pendant l'évaporation de la solution concentrée, il se forme à la surface du liquide des croûtes sans consistance, qu'on jette de côté au moyen d'une spatule, jusqu'à disparition de tout liquide.

On l'obtient aussi, en précipitant l'acétate de plomb par le carbonate de potasse, et saturant l'excès de potasse par de l'acide acétique pur. Quand on s'est assuré, au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, que la liqueur ne contient plus de plomb, on l'évapore à siccité.

L'acétate de potasse cristallise difficilement; il forme des prismes, ou bien de longues aiguilles minces et confuses. On l'obtient ordinairement par l'évaporation en paillettes blanches et grasses au toucher. Il possède une saveur piquante agréable, douce et salée à la fois. La chaleur le décompose. Il attire rapidement l'humidité, et se dissout très bien dans l'eau. Une dissolution bouillante d'acétate de potasse dissout une quantité considérable de sulfate de plomb, et ne l'abandonne qu'en partie par le refroidissement.

Ce sel est également très soluble dans l'alcool; en faisant passer un courant d'acide carbonique dans cette dissolution, elle se décompose, il se forme beaucoup d'acétate d'oxide d'éthyle, tandis que du bicarbonate de potasse se précipite (PELOUZE). Sa dissolution aqueuse absorbe une quantité considérable de chlore, et acquiert par là à un haut degré les propriétés décolorantes des hypochlorites. Le sel sec distillé avec de l'acide arsénieux produit de l'alcarsine.

L'acétate de potasse existe en dissolution dans quelques sources minérales et dans la sève de plusieurs plantes; il passe à l'état de carbonate lorsqu'on réduit ces dernières en cendres. A l'état pur, il est parfaitement neutre au papier, d'un beau blanc, très soluble dans l'eau et l'alcool, et ne produit pas de tartre, quand on traite sa dissolution concentrée par des acides.

D'après THOMSON, on obtient un sel acide, en faisant évaporer dans le vide sur de l'acide sulfurique un mélange d'équivalents égaux d'acétate de potasse et d'acide acétique. Il cristallise alors en feuillets minces, très larges et transparents, contenant 6 atomes d'eau de cristallisation (?).

Acétate de soude.

Formule : $C_4 H_6 O_3$, *Na* O + 6 *aq.* = $\overline{A}$, *Na* O + 6 *aq.*

L'acétate de soude portait anciennement le nom de *terre foliée minérale*, par opposition à l'acétate de potasse, que l'on nommait *terre foliée de tartre* ou *terre foliée végétale*.

On se le procure en petit de la même manière que l'acétate de potasse, en saturant l'acide acétique par du carbonate de soude, ou bien en précipitant l'acétate de plomb par du carbonate de soude. La liqueur exempte de plomb est évaporée à consistance

de sirop et refroidie lentement. Pour le préparer sur une plus grande échelle, on emploie de l'acide pyroligneux; le sel, à son tour, sert à fabriquer l'acide acétique concentré du commerce. Voici le procédé le plus généralement suivi : après avoir rectifié le vinaigre de bois brut, on le neutralise d'abord par de la craie et puis par du lait de chaux; à cet effet, on emploie ordinairement 125 à 128 parties de craie et 2 à 3 parties de chaux vive pour 1000 parties de vinaigre de bois. Ces proportions donnent environ 190 à 200 parties de sel de chaux sec.

La dissolution concentrée et bouillante de ce sel est ensuite traitée par du sulfate de soude; il se précipite alors un sel double de sulfate de chaux et de sulfate de soude, tandis que de l'acétate de soude reste en dissolution. Pour 125 parties de craie on prend 800 parties de sulfate de soude cristallisé, ou bien 350 à 360 parties de sulfate de soude anhydre, c'est-à-dire 2 atomes de sulfate de soude pour 1 atome de carbonate de chaux. Quand le mélange est refroidi, on ajoute un peu de carbonate de soude pour précipiter les dernières traces de chaux, et après avoir filtré la liqueur, on l'évapore dans des vases de cuivre ou de plomb. Lorsque la solution a atteint une densité de 1,356, on l'abandonne au repos pour qu'elle se clarifie et on la fait cristalliser enfin dans des vases en terre ou en tôle. On répète la même opération avec les eaux-mères tant qu'elles fournissent des cristaux.

Il est plus avantageux de neutraliser directement le vinaigre brut par une lessive de soude, ou bien par du sulfure de sodium obtenu par la calcination d'un mélange de sulfate de soude et de charbon.

On purifie le pyrolignite en faisant fondre les cristaux dans une chaudière en fonte et les maintenant dans cet état, tant qu'ils dégagent des huiles empyreumatiques. Dès qu'ils ont cessé de fumer, on lessive le résidu charbonneux avec de l'eau, pour faire cristalliser de nouveau. Le sel que l'on obtient alors est celui dont on se sert pour la fabrication de l'acide acétique du commerce. Pour avoir celui-ci parfaitement pur, il faut soumettre le sel précédent à une nouvelle fusion et le faire cristalliser encore une fois.

L'acétate de soude cristallise en prismes obliques, à base rhombe, tronqués aux angles et aux arêtes latérales; ordinaire-

ment il se présente sous la forme d'aiguilles allongées ou de prismes cannelés et incolores. Il offre des anomalies assez bizarres, sous le rapport de la cristallisation : souvent on ne réussit pas à faire cristalliser une solution saturée à chaud, en la laissant refroidir dans un vase cylindrique très haut; on n'y parvient pas en agitant le liquide, lors même qu'il est concentré au point de déposer déjà à chaud des croûtes de sel anhydre (?). En y introduisant des corps pointus ou anguleux, par exemple un fil de fer ou la pointe d'un couteau, ou bien un cristal d'un sel quelconque, la solution cristallise rapidement en dégageant souvent assez de chaleur pour dissoudre en partie le sel solide déjà précipité.

L'acétate de soude a une saveur salée agréable et fraîche.

Il est soluble dans 3 parties d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante; il se dissout dans 5 parties d'alcool et s'effleurit à l'air. Exposé à une chaleur croissante, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, qu'il abandonne en se boursouflant; le sel sec se liquéfie à une température plus élevée, et supporte même le rouge obscur sans se décomposer; le sel anhydre fondu éclate par le refroidissement, avec bruit, et est projeté dans toutes les directions. Quand il renferme de l'acétate de potasse il est déliquescent.

Acétate de baryte.

Formule : $\bar{A}$, Ba O + *aq*.

Pour l'obtenir on décompose le sulfure de barium ou le carbonate de baryte par l'acide acétique, en faisant cristalliser la liqueur, après l'avoir évaporée jusqu'à pellicule, ou bien, ce qui vaut encore mieux, en l'abandonnant à l'évaporation spontanée. L'acétate de baryte cristallise alors en prismes obliques, à huit pans et à base rhombe, irréguliers et d'une blancheur éclatante. Il a une saveur piquante désagréable et réagit alcalin. Il est très soluble dans l'eau, mieux à froid qu'à chaud. Une dissolution saturée à froid cristallise en partie quand on la chauffe, et redevient claire par le refroidissement. Il est un peu soluble dans l'alcool.

Les cristaux qui se déposent au dessous de 15°, dans une dissolution saturée renfermant 3 atomes d'eau, possèdent la même forme que l'acétate de plomb, et s'effleurissent à l'air.

Le sel qui cristallise à une température supérieure à 15° ne renferme que 1 atome d'eau, c'est-à-dire 6,6 pour cent.

Acétate de strontiane.

Formule : $\bar{A}$, $SrO + \frac{1}{2}$ *aq.*

Sa préparation est la même que celle du sel précédent. Le sel qui cristallise au-dessus de 15° renferme 1 équivalent d'eau pour 2 atomes d'acétate ; celui que l'on obtient à une tempétature plus basse contient 4 atomes d'eau = 26 pour cent. Ces cristaux s'effleurissent à l'air et se dissolvent dans 2 ½ parties d'eau.

Acétate de chaux.

Formule : $\bar{A}$, CaO.

On l'obtient en décomposant le carbonate de chaux par l'acide acétique. D'après PELOUZE, l'acide monohydraté n'a aucune action sur le carbonate de chaux sec.

Il cristallise en prismes ou en aiguilles soyeuses qui possèdent une saveur âcre et salée ; à 80° R., il fond dans son eau de cristallisation. Quand on le chauffe jusqu'à 96° R. et qu'on le frotte, il répand dans l'obscurité une lueur phosphorique très forte. Il est très soluble dans l'eau, et donne une dissolution qui s'effleurit par l'évaporation.

L'acétate de chaux est employé dans la fabrication de l'acide acétique pur et de plusieurs acétates.

Acétate de magnésie.

Formule : $\bar{A}$, MgO.

C'est un sel très soluble, fort amer et cristallisant difficilement sous forme régulière.

Acétate d'alumine.

Formule : $3\,A + Al_2O_3$.

On l'obtient par double décomposition de l'acétate de baryte avec le sulfate d'alumine.

Il est incristallisable, se prend dans le vide en une masse gommeuse, se dissout très bien dans l'eau et possède une saveur fort astringente. Par l'action d'une faible chaleur, il se décompose

en acide acétique libre, et un sel d'alumine basique insoluble.

On peut faire bouillir sa dissolution aqueuse sans qu'elle se décompose; mais elle présente la singulière propriété de se troubler, en abandonnant un sel basique, quand on la chauffe en présence de sels neutres étrangers, surtout de ceux qui sont formés par un acide minéral et un alcali (GAY-LUSSAC).

Lorsqu'on chauffe une dissolution concentrée d'acétate d'alumine contenant du sulfate de potasse ou de soude, etc., elle se prend en une masse blanche, gélatineuse, qui se redissout et disparaît par le refroidissement.

La facilité avec laquelle la chaleur décompose ce sel, jointe aux autres propriétés que nous venons d'énumérer, lui ont assigné une place importante dans la fabrication des toiles peintes. Ainsi on s'en sert pour fixer de l'alumine incolore et insoluble sur les étoffes, dont le tissu n'offre que peu d'affinité pour les matières colorantes. En s'imprégnant d'alumine, les tissus acquièrent la faculté de s'unir à ces matières, et c'est dans cet état seulement qu'on peut les soumettre à toutes les opérations tinctoriales. Cette fixation de l'alumine sur les étoffes constitue ce qu'on appelle dans les arts le *mordançage* des toiles.

Pour préparer le sel à cet usage, on décompose l'alun par l'acétate de plomb, en proportions telles que tout le sulfate de potasse reste intact dans la liqueur. A cet effet, on prend 120 parties d'acétate de plomb pour 100 parties d'alun. On épaissit la liqueur avec de la gomme, de l'amidon ou de la terre de pipe, avant de l'appliquer sur les parties du tissu où la couleur doit se fixer. On expose ensuite la toile à une température élevée, qui chasse l'acide acétique, et laisse sur le tissu l'hydrate d'alumine ou un sous-sel insoluble. Quand on trempe alors la toile dans le bain de teinture, la couleur ne se fixe que sur les parties mordancées. Lorsqu'il s'agit de mordancer des toiles entières, on les plonge dans le mordant étendu et chauffé à une certaine température; l'hydrate d'alumine ou le sel insoluble se dépose peu à peu sur toute l'étendue du tissu, et on n'a plus qu'à bien laver les toiles avant de les teindre.

Une dissolution d'alun, à laquelle on ajoute de l'acétate de soude, se comporte à la chaleur exactement comme l'acétate d'alumine renfermant du sulfate de soude.

Acétate de manganèse.

Formule : $\overline{A}$, Mn O.

On l'obtient directement en dissolvant le protoxide de manganèse dans l'acide acétique.

Celui dont on se sert en teinture se prépare en versant de l'acétate de chaux sur du sulfate de manganèse, produit accessoire de la fabrication du chlore. Avant de mélanger les deux sels, on sature le sulfate acide par de la craie.

L'acétate de manganèse pur se dissout dans 3,5 parties d'eau et dans l'alcool ; il cristallise en prismes obliques, à base rhombe, inaltérables à l'air. Ce sel sert comme mordant ; on l'emploie particulièrement pour produire des teintes rouge-brun.

Acétate de zinc.

Formule : $\overline{A}$, Zn O + 3 *aq*.

On le prépare en dissolvant le métal ou l'oxide dans l'acide acétique et faisant cristalliser la dissolution saturée. Le sel cristallise alors en lames hexagones flexibles, blanches, d'un aspect gras et présentant un éclat nacré. Sa dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, s'effleurit en formant de belles végétations semblables à de la mousse.

Il est inaltérable à l'air et possède une saveur très styptique. Il est très soluble dans l'eau.

L'hydrogène sulfuré le précipite complétement de sa dissolution à l'état de sulfure de zinc ; la teinture de noix de galles le décompose également. Quand on fait bouillir les cristaux de ce sel avec de l'alcool, ils se décomposent en sel basique insoluble renfermant 3 atomes d'oxide de zinc pour 1 équivalent d'acide et sel avec excès d'acide qui se dissout. SCHINDLER prétend qu'il existe un acétate de zinc à 1 équivalent d'eau.

On en fait usage en médecine et pour la préparation du cyanure de zinc.

Acétate de protoxide de fer.

Formule : $\overline{A}$, Fe O.

On obtient ce sel en dissolvant le sulfure de fer dans l'acide acétique concentré, ou bien par double décomposition de l'acé-

tate de plomb et du sulfate de protoxide de fer. Si le produit est souillé de peroxide, on peut le purifier en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, après y avoir ajouté un peu d'acide libre. On évapore alors la dissolution dans une cornue pour la préserver du contact de l'air ; quand elle est concentrée, elle se prend par le refroidissement en une masse d'un vert très clair, composée d'aiguilles soyeuses, très fines, très solubles dans l'eau et attirant l'oxigène de l'air avec une grande avidité.

Ce sel n'est pas employé en médecine à l'état de pureté, mais il fait partie de la *teinture de fer*, que l'on prépare en dissolvant à chaud 1 partie de limaille de fer dans 6 parties de vinaigre brut et évaporant jusqu'au quart du volume primitif; on y ajoute ordinairement un peu d'eau de cannelle. On s'en sert également en teinture comme mordant.

La *tinctura acetat. ferri* des pharmacopées d'Édimbourg et de Dublin est une dissolution d'acétate de protoxide de fer dans l'alcool: on l'obtient en abandonnant à lui-même un mélange de 1 partie de protosulfate de fer, 2 parties d'acétate de potasse et 20 parties d'alcool rectifié.

Acétate de peroxide de fer.

Cette combinaison a été découverte par Klaproth, en 1802.

On l'obtient en dissolvant du peroxide de fer hydraté, bien lavé et pressé entre des doubles de papier joseph pour lui enlever l'eau, dans de l'acide acétique de force moyenne, à l'aide d'une douce chaleur. L'acide ne dissout pas l'oxide, s'il contient de la potasse ou du protoxide de fer.

On obtient encore ce sel à un plus grand degré de pureté par double décomposition de l'acétate de baryte et du sulfate de fer; le produit est moins pur lorsqu'on emploie de l'acétate de plomb en place de l'acétate de baryte.

La teinture éthérée d'acétate de fer est un mélange de 9 parties d'acétate de fer, 1 d'éther acétique et 2 d'alcool absolu. Il faut la conserver dans des flacons bien bouchés et dans un endroit frais.

L'acétate de fer est une liqueur brun foncé, d'une saveur astringente et styptique. Il jouit de la même propriété que l'acétate d'alumine, savoir de ne pas supporter la température de

l'ébullition sans se décomposer, en abandonnant de l'acide acétique et un sel basique.

Par une chaleur plus forte, le résidu ne renferme que de l'oxide de fer. En présence de sulfate de potasse, de salpêtre ou d'autres sels, la dissolution de l'acétate de peroxide de fer se comporte exactement comme celle de l'acétate d'alumine, portée à l'ébullition; elle se trouble, et dépose de l'oxide de fer qui se redissout par le refroidissement. Une dissolution de persulfate de fer, à laquelle on a ajouté une quantité suffisante d'acétate de potasse ou de soude, se prend par l'ébullition en une bouillie épaisse d'un sel basique de peroxide de fer, qui disparaît en partie par le refroidissement.

Par l'évaporation ménagée d'une dissolution pure, on obtient un sel basique qui se dissout dans l'eau avec une teinte brun foncé; cette dissolution ne produit du bleu de Prusse, quand on la traite par du cyanoferrure de potassium, qu'après y avoir ajouté un peu d'acide libre.

Dans les arts, on emploie un mélange d'acétate de protoxide et de peroxide de fer, comme mordant et pour teindre en noir ; ce mélange a l'avantage sur les sulfates et les autres sels de fer, qu'il n'attaque pas le tissu sur lequel on l'applique. On le prépare directement, en mettant de la ferraille en contact avec le vinaigre de bois brut, en présence de l'air, jusqu'à saturation complète de l'acide. A l'état bien concentré, la liqueur est d'un brun très foncé; elle est connue dans le commerce sous le nom de *bouillon noir*.

On l'emploie également en médecine.

Acétate de cobalt.

Pour le préparer, on dissout du carbonate ou de l'oxide de cobalt dans l'acide acétique. La dissolution est rouge et donne par l'évaporation une masse violette, déliquescente.

En mélangeant cette dissolution avec du sel marin, on obtient une encre sympathique qui n'attaque pas le papier. Les caractères qui sont d'un rose pâle à peine visible, disparaissent complétement quand l'écriture est sèche, et apparaissent avec une couleur bleue quand on vient à chauffer le papier.

L'hydrogène sulfuré précipite tout le sel à l'état de sulfure de

cobalt ; si la liqueur contient de l'acide acétique libre, il ne se forme point de précipité.

Acétate de nickel.

Il est soluble dans 6 parties d'eau, et insoluble dans l'alcool. Les cristaux sont verts et possèdent une saveur métallique douceâtre.

L'hydrogène sulfuré présente la même réaction avec ce sel qu'avec le précédent.

Acétates de plomb.

L'acide acétique se combine avec l'oxide de plomb, en plusieurs proportions. Le sel neutre, connu sous le nom de *sucre* ou de *sel de saturne*, renferme des atomes égaux d'acide acétique et d'oxide de plomb ; le sel sesquibasique contient 2 atomes d'acide et 3 atomes d'oxide de plomb; le sel tribasique est formé de 1 atome d'acide et de 3 atomes d'oxide ; enfin le sel sexbasique renferme pour la même quantité d'acide, 6 atomes d'oxide de plomb.

A) *Sel neutre*. Formule : $\overline{A}$, *Pb* O + 3 *aq*.

1 atome d'acide acétique	= 643,189	—	31,5	} 100
1 atome d'oxide de plomb	= 1394,500	—	68,5	
1 atome de sel anhydre	= 2037,689	—	85,8	} 100
3 atomes d'eau	= 337,440	—	14,2	
1 atome de sel cristallisé	= 2375,129			

Ce sel est déjà connu depuis le XV[e] siècle.

On le prépare en dissolvant la litharge dans l'acide acétique, ou bien en faisant agir directement l'acide acétique sur le plomb métallique, au contact de l'air.

1° Ordinairement, on sature par de la litharge pulvérisée de l'acide acétique concentré, marquant 8° B. et provenant de la distillation du bois ; la dissolution s'effectue aussitôt avec production de chaleur ; on la rend complète en chauffant un peu. On ajoute ensuite plus ou moins d'eau, suivant qu'on veut obtenir le sel en masse compacte ou bien en cristaux bien déterminés.

Les eaux mères donnent par l'évaporation des cristaux colorés que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. On traite les dernières eaux qui ne produisent plus de cristaux, par du car-

bonate de soude : de cette manière, on obtient du carbonate de plomb que l'on redissout comme l'oxide de plomb, et de l'acétate de soude, dont on peut retirer l'acide acétique.

Le résidu que laisse la litharge traitée par l'acide acétique, renferme du cuivre, de l'argent et du plomb ; on l'exploite comme minerai d'argent. Cependant, il se dissout toujours une certaine quantité d'oxide de cuivre avec l'oxide de plomb, mais on peut le précipiter entièrement de la dissolution, en y plongeant des lames de plomb métallique.

Quand on emploie le vinaigre ordinaire pour dissoudre la litharge, on obtient toujours des cristaux colorés, difficiles à purifier ; plus le vinaigre est étendu, plus on obtient d'acétate de plomb sexbasique. Pour avoir des cristaux incolores, il faut se servir de vinaigre incolore, obtenu par l'acidification de l'eau-de-vie, ou par la distillation du vinaigre ordinaire. Avant d'évaporer la dissolution, on y ajoute toujours un léger excès d'acide.

2° Le plomb métallique qui doit servir à la préparation du sel de saturne doit être réduit préalablement en lames minces. A cet effet, après l'avoir fondu dans une chaudière, on le coule dans un vase en cuivre auquel on imprime un mouvement brusque de rotation.

Le métal se solidifie alors en lames d'un millimètre d'épaisseur environ, et présente ainsi une très grande surface. On distribue ces lames dans des terrines que l'on remplit à moitié d'acide acétique. La surface du métal humecté et en contact avec l'air se recouvre rapidement d'une couche d'oxide que l'acide dissout.

On verse la liqueur plusieurs fois par jour par-dessus le plomb qui n'est pas submergé, et l'on retire au contraire, la partie qui plonge dans le liquide, pour la mettre en contact avec l'air. Quand la liqueur a déposé par le repos toutes les particules en suspension qui la troublaient, on la décante et on l'évapore jusqu'à cristallisation.

L'acétate de plomb neutre cristallise en aiguilles ou en prismes droits rhomboïdaux, terminés par des sommes dièdres ; ces cristaux sont blancs et transparents ; leur saveur est astringente, douceâtre et répugnante ; ils sont très vénéneux. Leur dissolution rougit faiblement le tournesol, et verdit le sirop de violette. Ils s'effleurissent à l'air, fondent à 57,5°, avec une grande facilité, et

redeviennent solides en abandonnant l'eau de cristallisation, sans perdre sensiblement d'acide, lorsqu'on chauffe avec ménagement; le résidu est un sel anhydre formé d'équivalents égaux d'oxide de plomb et d'acide acétique. A une température plus élevée, le sel anhydre fond encore et se décompose sans noircir avec tous les phénomènes d'un liquide en ébullition. L'acide acétique qu'il contient se transforme en acétone et acide carbonique qui se dégagent, et, dès que le tiers de l'acide a subi cette décomposition, le sel liquide se prend subitement en une masse cristalline d'acétate sesquibasique (WOEHLER).

L'acétate de plomb neutre est soluble à froid dans 1 $^1/_2$ partie d'eau et dans 8 parties d'alcool. L'acide carbonique décompose la dissolution aqueuse. D'après WALCHNER, 100 parties d'acétate neutre cristallisé dissous dans l'eau, donnent, quand on y fait passer de l'acide carbonique, 54,68 parties de carbonate de plomb = 45,65 parties d'oxide, de manière qu'il ne reste en dissolution que 13,07 parties d'oxide.

A froid, l'ammoniaque ne produit point de précipité dans la dissolution aqueuse, mais elle la transforme en sel basique; en élevant la température et ajoutant un excès d'ammoniaque, on obtient un précipité cristallin d'oxide de plomb anhydre.

Les cristaux d'acétate de plomb doivent, quand ils sont purs, avoir une belle couleur blanche et se dissoudre facilement dans l'eau sans résidu. Dans le commerce, ils sont quelquefois falsifiés avec du sulfate de baryte. Leur dissolution dans l'eau doit être complétement décomposée par l'acide sulfurique; si la liqueur filtrée et évaporée à siccité laisse un résidu qui ne se volatilise pas par la chaleur, cela prouve que le sel renferme des corps étrangers. L'hydrogène sulfuré doit aussi précipiter toutes les parties fixes à l'état de sulfure de plomb. Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils ne doivent pas dégager de vapeurs rutilantes. Le résidu de la distillation en vases clos ne doit être composé que de plomb et de charbon.

L'acétate de plomb est employé en médecine, soit intérieurement à l'état de poudre, soit extérieurement en dissolution dans l'eau. Il sert également dans la préparation de plusieurs produits pharmaceutiques, d'un grand nombre d'acétates, de l'éther acétique, etc.

B) *Sel sesquibasique*. Formule : $2\,\overline{A}, 3\,Pb\,O$.

Voici sa composition :

2 at. d'acide acétique	= 1286,38 —	23,5
3 at. d'oxide de plomb	= 4183,49 —	76,5
1 at. d'acétate sesquibasique	= 5469,87 —	100,0

Pour le préparer, on chauffe de l'acétate de plomb neutre et sec dans une capsule de porcelaine on dans une cornue, jusqu'à ce que le tout, devenu liquide, se prenne en une masse blanche et poreuse ; on dissout ce résidu dans l'eau pure, et après avoir évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, on abandonne la liqueur à elle-même.

Ce sel basique cristallise en lames nacrées qui partent d'un centre commun, ou bien en lames hexagones ; ces cristaux sont inaltérables à l'air et dans le vide ; ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool. La dissolution possède une réaction alcaline. L'acide carbonique le convertit en sel neutre en précipitant du carbonate de plomb. Quand on le fait digérer avec de l'oxide de plomb, il donne de l'acétate tribasique et sexbasique. Soumis à la distillation sèche, il se décompose en acétone, acide carbonique, gaz inflammable et une huile empyreumatique, en laissant un résidu gris noir qui consiste en un mélange de plomb et de charbon très divisé.

Il se forme par la décomposition de 3 atomes d'acétate de plomb neutre, d'où se séparent les éléments de 1 atome d'acide acétique sous la forme d'acide carbonique et d'acétone, comme l'exprime l'équation suivante :

$$3\,(C_4\,H_6\,O_3,\,Pb\,O) = (2\,C_4\,H_6\,O_3,\,3\,Pb\,O) + CO_2 + C_3\,H_6\,O.$$

C) *Sel tribasique*. Formule : $\overline{A}, 3\,Pb\,O$.

1 at. d'acide acétique	= 643,189 —	13,32
3 at. d'oxide de plomb	= 4183,490 —	86,68
1 at. de sel tribasique	= 4826,679 —	100,00

On obtient ce sel cristallisé en abandonnant à lui-même à la

température ordinaire une dissolution de sel neutre, saturée à froid, et mélangée avec $^1/_5$ de son volume d'ammoniaque caustique.

Pour le préparer à l'état liquide, on fait digérer dans 30 parties d'eau, 7 parties de litharge calcinée avec 6 parties d'acétate de plomb cristallisé. L'opération doit se faire en vase clos à une température modérée; il faut agiter le mélange de temps en temps, jusqu'à ce que l'oxide qui reste non attaqué ait pris une couleur parfaitement blanche. Autrefois on préparait cette liqueur en faisant bouillir un excès de litharge dans du vinaigre brut ou distillé, et évaporant la dissolution jusqu'à la densité de 1,24 ou 1,5. En plongeant des lames de plomb dans la liqueur, on précipite le cuivre que la litharge peut contenir.

La dissolution d'acétate tribasique produit, par l'évaporation à l'abri de l'acide carbonique de l'air, une masse blanche opaque, composée d'aiguilles très fines. Le sel que l'on obtient au moyen du sel neutre et de l'ammoniaque cristallise en longues aiguilles soyeuses, anhydres et très solubles dans l'eau. On ne l'emploie en pharmacie qu'à l'état liquide; sa dissolution est incolore et limpide, ou plus ou moins jaune ou brune, suivant la pureté du vinaigre qui a servi à la préparer.

La pesanteur spécifique de cette dissolution varie entre 1,24, 1,36, 1,42 et 1,5. Quand elle est concentrée, elle est sirupeuse et porte le nom d'*extrait de saturne;* sa saveur est douce et astringente; elle possède une réaction alcaline.

L'acétate tribasique agit comme poison; les sulfates alcalins peuvent servir comme antidotes.

Sa dissolution se trouble peu à peu avec le temps. Il se forme du carbonate de plomb et de l'acétate sexbasique qui se précipitent, tandis que de l'acétate neutre reste en dissolution. A l'état étendu, cette liqueur est connue sous le nom d'*eau de Goulard*. Cette décomposition est plus rapide quand on l'étend d'eau renfermant de l'acide carbonique. La dissolution de gomme arabique et le chlorure de mercure y produisent des précipités blancs. Un excès d'ammoniaque précipite de l'acétate sexbasique.

L'acétate tribasique est insoluble dans l'alcool. Le papier et le bois imprégnés de ce sel acquièrent, quand ils sont secs, la propriété de prendre feu facilement et de continuer à brûler comme l'amadou.

La liqueur employée en médecine sous le nom d'eau de Goulard est une dissolution de 1 partie de ce sel dans 24 parties d'eau; on ne s'en sert qu'extérieurement.

Il faut avoir soin de ne pas la mélanger avec des substances qui précipitent les sels de plomb, ou qui décomposent les acétates en général. L'acide carbonique même la décompose. Elle se coagule quand on y ajoute des substances albumineuses ou caséeuses, par exemple, du lait; la même chose arrive par l'addition de la plupart des substances extractives, de la gomme, etc. L'eau de Goulard est employée pour préparer le *ceratum saturni*.

D) *Sel sexbasique*. Formule : $\bar{A}$, 6 *Pb* O.

1 at. d'acide acétique	=	643,189	—	7,13
6 at. d'oxide de plomb	=	8366,980	—	92,87
1 at. d'acétate de plomb sexbasique	=	9010,169	—	100,00

On l'obtient en versant de l'acétate neutre de plomb ou de l'acétate tribasique dans un excès d'ammoniaque caustique.

Il se forme en quantité plus ou moins grande, toutes les fois qu'on traite l'oxide de plomb par l'acide acétique étendu, ou qu'on mêle de l'acétate de plomb en dissolution avec de l'oxide de plomb. L'écume et le dépôt blanc qui se produisent dans la préparation de l'acétate tribasique n'est autre chose que de l'acétate sexbasique.

Il se présente sous la forme d'un précipité blanc qui, examiné au microscope, est d'un aspect cristallin. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et se dépose de cette dissolution en cristaux brillants ressemblant à des barbes de plume. Dans le vide, il perd toute l'eau qu'il contient.

Soumis à la distillation sèche, il ne noircit pas et fournit de l'acide carbonique et de l'esprit pyroacétique, comme les autres acétates de plomb; le résidu est de l'oxide de plomb pur d'une couleur jaune citron.

L'hydrate d'oxide de plomb décrit par PAYEN, n'est autre chose que ce sel sexbasique. La céruse du commerce est ordinairement un mélange de ce sel et de carbonate de plomb.

Acétates de cuivre.

A) *Sel de protoxide.* Ce sel est un produit de la distillation sèche de l'acétate neutre de deutoxide. Il se dépose dans la partie supérieure de la cornue sous forme de lames incolores qui possèdent un éclat nacré, ou bien de végétations lanugineuses ressemblant à de la neige. Il est inaltérable dans l'air humide. Quand on l'arrose avec de l'eau, il se décompose en hydrate de protoxide de cuivre, et avec le concours de l'air en acétate de deutoxide.

Il est presque insoluble dans l'alcool.

B) *Sel neutre de deutoxide.* — Formule : $\overline{A}$, Cu O, *aq.*

Il renferme :

1 atome d'acide acétique	=	643,189	— 56,48	100
1 atome d'oxide de cuivre	=	495,700	— 43,52	
1 atome de sel anhydre	=	1138,889	— 90,01	100
1 atome d'eau	=	112,479	— 8,99	
1 atome de sel hydraté	=	1251,368		

Ce sel est connu dans le commerce sous le nom de *verdet.*

Proust montra le premier qu'il existe une différence entre l'acétate neutre et l'acétate basique de deutoxide de cuivre.

On l'obtient, en dissolvant le vert-de-gris (sel basique), dans l'acide acétique, ou bien en précipitant le sulfate de cuivre par un équivalent d'acétate de plomb ou d'acétate de baryte, et faisant cristalliser, après avoir filtré la liqueur, pour séparer le sulfate de plomb ou de baryte.

Le verdet cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, terminés par un sommet dièdre ; il possède une saveur métallique désagréable. Les cristaux deviennent peu à peu opaques et d'un vert plus foncé, quand on les expose à l'air, et se recouvrent plus tard d'une poudre vert clair.

Quand on les chauffe subitement, ils s'enflamment et brûlent avec une flamme verte très vive. Soumis à la distillation sèche, ils abandonnent d'abord de l'eau, et ensuite de l'esprit pyroacétique, de l'acide acétique et un mélange composé de différents gaz. Le résidu dans la cornue est un mélange de cuivre très

divisé et de charbon qui brûle avec la plus grande facilité, quand on le met encore chaud au contact de l'air. Cette distillation fournit 48 à 49 pour cent d'acide acétique, qui renferme des quantités variables d'acétone.

Quand on expose à une douce chaleur un mélange d'une dissolution de ce sel avec du sucre ou du miel, il y a décomposition; il se précipite des octaèdres microscopiques, rouges, de protoxide de cuivre; la liqueur surnageante, qui renferme alors de l'acide formique, prend une couleur grisâtre et n'est pas précipitée par les alcalis, si elle renferme une quantité suffisante de sucre.

En dissolvant le vert-de-gris dans de l'eau acidulée avec de l'acide acétique, et abandonnant la dissolution à une température de 8°, on obtient des cristaux d'acétate neutre de deutoxide de cuivre qui renferment 5 atomes d'eau. Ces cristaux sont des parallélipipèdes obliques ; ils ont la même couleur que le sulfate de cuivre. Chauffés à 30°, ils perdent 4 atomes d'eau et se réduisent en une bouillie composée d'eau et de cristaux verts de sel ordinaire (WOEHLER).

On en fait peu usage en médecine ; quelquefois il entre dans la composition de certaines pommades.

Autrefois, il servait dans la préparation de l'acide acétique concentré. Il est aussi employé en peinture.

C) Sel bibasique de deutoxide ou *vert-de-gris*. — Formule : $\overline{A}$, $2\,Cu\,O + 6\,aq$.

Composition :

1 atome d'acide acétique	=	643,189 —	27,84
2 atomes d'oxide de cuivre	=	991,400 —	42,94
6 atomes d'eau	=	674,874 —	29,22
1 atome de vert-de-gris	=	2309,463 —	100,00

ou bien

1 at. d'acétate neutre de deutoxide de cuivre	$\overline{A}$, $Cu\,O + 5\,aq$.
1 at. d'hydrate de deutoxide de cuivre	$Cu\,O + \;\; aq$.
1 at. d'acétate bibasique	$\overline{A}$, $2\,Cu\,O + 6\,aq$.

On prépare le vert-de-gris, en empilant par couches alternatives des lames de cuivre avec du marc de raisin, qui a déjà subi la fermentation acide. Au bout de quelques semaines, la surface des lames de cuivre est recouverte d'une couche d'acétate de cuivre sesquibasique. On les retire alors, et après les avoir mouillées avec de l'eau, on les expose à l'air. Après un certain temps, l'acétate se trouve changé en sel bibasique, et se présente sous forme de houppes fibreuses et cristallines. On râcle le sel qui recouvre les lames de cuivre, et on en fait avec du vinaigre une bouillie épaisse.

On presse celle-ci dans des formes, ou dans des sacs en peau, pour donner au sel la forme particulière qu'on lui voit dans le commerce.

Au lieu du marc acide de raisin, on se sert, dans quelques pays, de drap épais, imprégné de vinaigre. La formation de l'oxide de cuivre dans cette opération est tout à fait analogue à celle de l'oxide de plomb dans la fabrication de la céruse.

Le vert-de-gris du commerce est un mélange variable d'acétate sesquibasique, et d'acétate tri et bibasique; une couleur bleue indique un excès d'acétate sesquibasique. Le vert-de-gris vert contient un excès d'acétate tribasique.

La poudre, appelée vulgairement vert-de-gris, qui se forme par l'action de l'air humide sur les vases de cuivre, ou quand ceux-ci renferment des liqueurs contenant du sel marin, n'est autre chose que du sous-carbonate de cuivre, ou du chlorure de cuivre basique.

L'acétate bibasique de deutoxide de cuivre forme, à l'état de pureté, une masse compacte bleu vert, ou d'un bleu verdâtre; elle est très tenace et se réduit difficilement en poudre; elle possède une faible saveur métallique, qui rappelle celle de l'oxide de cuivre. Elle se délaie facilement dans l'eau, en produisant une bouillie savonneuse formée de petites aiguilles cristallines. L'eau décompose l'acétate bibasique en acétate sesquibasique soluble et acétate tribasique insoluble.

D) Sel sesquibasique de deutoxide. — Formule : $2\,\overline{A},\ 3\,CuO + 6\,aq$.

Il présente la composition suivante :

2 at. d'acide acétique	= 1286,378	—	37,30
3 at. d'oxide de cuivre	= 1487,100	—	43,12
6 at. d'eau	= 674,463	—	19,58
1 at. d'acétate sesquibasique	= 3447,941	—	100,00

On l'obtient en lessivant le vert-de-gris ordinaire avec de l'eau tiède et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, ou bien en la mêlant avec de l'alcool. L'acétate sesquibasique se présente tantôt à l'état de masse amorphe, tantôt en écailles cristallines d'une couleur bleu pâle. Il est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble à froid, et insoluble dans l'alcool. La dissolution saturée dépose par l'ébullition une poudre brune, en passant à l'état de sel neutre.

Chauffé à 100°, il perd 3 atomes = 10 pour cent d'eau.

E) *Sel tribasique de deutoxide.*— Formule : $2\,(\overline{A},\ 3\ Cu\ O) + 3\ aq.$

2 at. d'acide acétique	= 1286,378	—	27,97
6 at. d'oxide de cuivre	= 2974,200	—	64,68
3 at. d'eau	= 337,437	—	7,35
1 at. d'acétate tribasique	= 4598,015	—	100,00

C'est le résidu insoluble qui reste après la lixiviation du vert-de-gris. Il se forme aussi quand on fait digérer de l'hydrate d'oxide de cuivre avec une dissolution d'acétate neutre.

L'acétate tribasique est une poudre vert clair, qui ne perd pas d'eau à 100°, sans saveur, et brûlant avec une faible détonation quand on la chauffe. L'acide carbonique ne la décompose pas ; elle devient brune quand on la fait bouillir avec l'eau, en cédant à cette dernière de l'acétate neutre.

F) *Sel polybasique de deutoxide.* — Il se forme toutes les fois qu'on soumet le vert-de-gris ordinaire ou un des sels basiques que nous venons de décrire, à l'action prolongée de l'eau bouillante. Il s'obtient de cette manière en flocons bruns, presque insolubles dans l'eau, qui deviennent noirs en séchant, et détonnent faiblement quand on les chauffe.

Berzélius, à qui nous devons la connaissance de la composition du vert-de-gris et la découverte des acétates de cuivre sesquibasique et tribasique, a trouvé celui-ci composé de 92 d'oxide de cuivre, 2,45 d'acide acétique et 5,55 d'eau.

Les acétates de cuivre basiques se dissolvent, d'après Ure, dans l'eau sucrée ; une partie du deutoxide est ramenée à l'état de protoxide, et la liqueur verte n'est précipitée ni par les alcalis caustiques ni par l'hydrogène sulfuré ni par le cyanoferrure de potassium.

Le vert-de-gris pur doit être sec et avoir une belle couleur vert bleuâtre ; il doit se dissoudre sans résidu dans les acides acétique et sulfurique, et ne laisser qu'un résidu de cuivre, mêlé avec un peu de charbon, quand on le soumet à la distillation sèche.

Le vert-de-gris n'est pas employé en médecine comme remède ; il fait néanmoins partie de quelques pommades (*Cera viridis, oxymel æruginis, unguentum ægyptiacum*).

L'acétate de cuivre se combine avec l'acétate de chaux et plusieurs autres sels. Quand on fait un mélange d'acétate de chaux et de sulfate de cuivre, il se forme un précipité de sulfate de chaux qui contient du sulfate de cuivre devenu insoluble dans cette combinaison, tandis qu'il reste dans la liqueur un acétate double de cuivre et de chaux. Nous ne parlerons que du sel double qui est connu sous le nom de *vert de Schweinfurt*, et qui constitue une des couleurs les plus employées en peinture.

Acétate de cuivre et arsénite de cuivre.

Formule : $\overline{A}, Cu\,O + 3\,(As_2\,O_3, Cu\,O)$.

Ce beau sel est connu dans le commerce sous le nom de *vert de Schweinfurt* ou *vert de Vienne*.

En grand, on le prépare en délayant 10 parties de vert-de-gris dans de l'eau de 50 à 60°, de manière à en faire une bouillie assez liquide, qu'on fait passer à travers un tamis fin pour en séparer les parcelles métalliques et les autres matières étrangères. On la verse ensuite dans une dissolution chaude de 8 parties d'acide arsénieux dans 100 parties d'eau ; on laisse refroidir le précipité vert sale dans la liqueur où il s'est formé, et, au bout de dix-huit à vingt-quatre heures, il se trouve converti dans la combinaison en question.

On l'obtient d'une couleur plus brillante, en mélangeant des dissolutions bouillantes de parties égales d'acide arsénieux et d'acétate neutre de cuivre, ajoutant au mélange son volume d'eau froide, et laissant le tout en repos pendant plusieurs jours.

Cette combinaison se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un vert d'aigue-marine très éclatant: elle est insoluble dans l'eau. Les acides la décomposent, même l'acide acétique concentré; il se dissout un sel de cuivre, tandis qu'il reste de l'acide arsénieux. L'ammoniaque la dissout en se colorant en bleu. Mise en contact, à la température ordinaire, avec des solutions alcalines, elle est décomposée; l'acide arsénieux et l'acide acétique se combinent à la potasse en laissant de l'oxide de cuivre. Lorsqu'on la porte à l'ébullition dans de la potasse caustique, l'oxide de cuivre se transforme entièrement en protoxide rouge, et on trouve alors dans la liqueur une quantité correspondante d'acide arsénique. Cette décomposition fournit un moyen excellent pour se procurer du protoxide de cuivre pur.

Ce double sel est employé en peinture. Il renferme 58,620 parties d'acide arsénieux, 31,245 parties d'oxide de cuivre et 10,135 parties d'acide acétique. C'est un poison violent.

Acétate de protoxide de mercure.

Cette combinaison est connue depuis le dix-septième siècle; STAHL et MARGRAFF s'en occupèrent plus tard, et ce fut STROMEYER qui, en 1809, distingua le premier l'acétate de protoxide d'avec celui de deutoxide.

On l'obtient directement en dissolvant le protoxide de mercure dans l'acide acétique, ou bien en décomposant le carbonate de protoxide de mercure par l'acide acétique. A cet effet, on prend du carbonate de protoxide de mercure pur, récemment précipité du nitrate par le carbonate de potasse; après l'avoir bien lavé, on le chauffe dans 8 parties d'eau jusqu'à l'ébullition, en ajoutant peu à peu de l'acide acétique jusqu'à ce que le tout soit dissous. Par le refroidissement, la liqueur bouillante et acide abandonne l'acétate de mercure sous forme cristalline.

Ce sel se prépare aussi en mélangeant de l'acétate de potasse avec une dissolution de nitrate de protoxide de mercure; on

étend le nitrate de mercure de 6 à 8 parties d'eau, on le mélange bouillant avec 8 parties d'acétate de potasse en dissolution dans l'eau, et on laisse refroidir. Pour que la double décomposition soit complète, il convient de prendre 4 parties de sel mercuriel pour 1 partie d'acétate de potasse. On lave le sel qui s'est séparé à l'eau froide, et après l'avoir séché à une douce chaleur dans l'obscurité, on le conserve à l'abri de la lumière.

Il cristallise en petites lames blanches, flexibles, grasses au toucher, qui possèdent l'éclat de l'argent.

Le sel que l'on obtient d'après la dernière méthode, lorsqu'on fait le mélange à froid, est blanc et présente de petites lames, micacées et agglomérées. Dans cet état, il contient ordinairement du nitrate basique de protoxide de mercure et de la potasse.

Il possède une saveur métallique très désagréable. Il noircit rapidement à la lumière, la chaleur le décompose. Sa solubilité dans l'eau froide est très faible; il exige, pour se dissoudre, 332 parties d'eau à la température ordinaire; il est assez soluble dans l'eau chaude. Une ébullition prolongée dans l'eau le décompose en mercure métallique, sel acide et sel basique de deutoxide de mercure.

A froid, il est insoluble dans l'alcool; l'alcool chaud le décompose en séparant du protoxide de mercure.

L'acétate de mercure pur se volatilise par la chaleur sans laisser de résidu.

On l'emploie en médecine, soit en poudre, soit en pilules; son peu de solubilité ne permet pas de le prendre à l'état de dissolution.

Acétate de deutoxide de mercure.

On se procure ce sel en dissolvant l'oxide rouge de mercure dans de l'acide acétique ou dans du vinaigre concentré; on le purifie en évaporant la dissolution à siccité, ou mieux encore par la cristallisation. On l'obtient ainsi en masse blanche, ou bien par le refroidissement de la dissolution bouillante en lames très friables, ressemblant à l'acide borique.

Il possède, comme le sel précédent, une saveur métallique désagréable. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide; l'eau bouillante le décompose partiellement en séparant de l'oxide rouge. La dis-

solution éprouve déjà cette décomposition par le contact de l'air.

100 parties d'alcool en dissolvent 5 $^{2}/_{3}$ parties.

Il renferme souvent une quantité plus ou moins considérable de sel de protoxide, qui se forme quand on fait bouillir un mélange d'oxide rouge, d'acide acétique et d'eau. Par cette raison, il vaut mieux purifier le sel par cristallisation plutôt que de l'évaporer à siccité.

L'acétate de deutoxide de mercure n'est plus employé en médecine; autrefois il constituait un des éléments des pilules de Keyser.

Acétate d'argent.

Formule : $\overline{A}$, AgO (DUMAS).

On l'obtient en dissolvant l'oxide d'argent dans l'acide acétique, ou bien en traitant par de l'acétate de potasse une dissolution de nitrate d'argent bouillante et concentrée.

Il cristallise en aiguilles flexibles et nacrées; il a une saveur métallique très âcre, est peu soluble dans l'eau et ne renferme point d'eau de cristallisation.

L'acide nitrique concentré ne le décompose pas, même par l'ébullition, tandis que le même acide étendu le décompose peu à peu, en chassant l'acide acétique.

Soumis à la distillation sèche, il se décompose aisément; l'acide acétique pur distille, tandis qu'il reste de l'argent métallique.

Il sert comme réactif pour découvrir la présence de l'acide chlorhydrique, et cela surtout dans des acétates.

PRODUITS DE L'ACTION DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE SUR L'ÉTHYLE, L'ACÉTYLE ET LEURS COMBINAISONS.

Action du chlore sur l'oxide d'éthyle; oxichlorure d'acétyle.

Les modifications que le chlore fait subir à l'éther ont été étudiées récemment par MALAGUTI et REGNAULT; les résultats auxquels ces chimistes sont arrivés donnent une explication satisfaisante de plusieurs phénomènes, connus depuis longtemps.

En parlant de la formation de l'acide acétique, nous avons dit que 2 équivalents d'hydrogène de l'alcool sont oxidés et enlevés

par l'action de l'oxigène de l'air, et qu'ils sont remplacés par 2 équivalents d'oxigène. Le même phénomène a lieu avec le chlore dans les circonstances ordinaires. Il se forme un corps dont la composition s'exprime par :

$$C_4\ H_6 \left.\begin{matrix} O \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$$

Cette formule est celle de l'acide acétique, dans lequel 2 atomes d'oxigène sont remplacés par 2 équivalents de chlore; nous appellerons ce corps *oxichlorure d'acétyle.*

Lorsqu'on sature l'éther anhydre par du chlore gazeux sec, en refroidissant le mélange au commencement, et le chauffant légèrement vers la fin de l'opération, il y a un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, et l'on obtient comme produit final un liquide oléagineux incolore qui est la combinaison en question. Elle n'est cependant pas tout à fait pure. Ce liquide renferme une petite quantité de chloral et une autre combinaison chlorée qui paraît se décomposer en aldéhyde et acide chorhydrique, quand elle vient en présence de l'eau. Quand on laisse le mélange pendant quelques jours en contact avec de l'eau qu'on renouvelle de temps à autre, l'oxichlorure d'acétyle s'en sépare. Pour l'avoir parfaitement pur et anhydre, on le sèche dans le vide sur de la chaux vive et de l'acide sulfurique.

L'oxichlorure d'acétyle est un liquide incolore, pesant et oléagineux, sans action sur les couleurs végétales, et possédant une odeur particulière qui rappelle celle du fenouil. Il entre en ébullition à 140° en se décomposant. La propriété qui le caractérise est de se décomposer en présence de l'eau, au bout d'un certain temps, en acide acétique et acide chlorhydrique. Cette décomposition s'effectue sur-le-champ par l'influence d'un oxide alcalin.

L'acide sulfurique concentré noircit cette combinaison, en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on la chauffe avec du potassium, il se forme du chlorure de potassium et un corps gazeux, qui ne contient que la moitié du chlore que renfermait le corps primitif, et dont la composition s'exprime par $C_4\ H_6\ O\ Cl_2$ (MALAGUTI).

Lorsque, d'après REGNAULT, on place de l'éther, exempt d'eau

et d'alcool, dans un ballon rempli de chlore et exposé aux rayons directs du soleil, le vase se remplit bientôt d'une grande quantité de paillettes cristallines, qui, pour l'aspect extérieur, ressemblent tout à fait au sesquichlorure de carbone $C_4 Cl_{12}$ de FARADAY. Leur odeur participe à la fois de celle de ce corps et de celle du chloral. Après les avoir exprimées dans du papier joseph et dissoutes dans l'alcool bouillant, on les obtient parfaitement pures par le refroidissement. Ces cristaux ne contiennent plus d'hydrogène; tout l'hydrogène de l'éther s'y trouve remplacé par son équivalent de chlore. Leur composition s'exprime en effet par : $C_4 Cl_{10} O$. Ils fondent à 66°, et résistent à une température de 28° sans entrer en ébullition. Après le refroidissement, la matière reste longtemps liquide, et ne se solidifie quelquefois qu'au bout de plusieurs heures.

Avant d'exposer le mélange d'éther et de chlore aux rayons du soleil, REGNAULT fait passer du chlore dans l'éther, dans les circonstances ordinaires, jusqu'à ce que la liqueur ait acquis une teinte jaune.

MALAGUTI et REGNAULT ont également observé la formation du chloral, par l'action du chlore sur l'éther.

Dans une préparation de chlorhydrate de chlorure d'acétyle, FÉLIX D'ARCET (*Annales de Chimie*, t. 66, p. 198), a obtenu, comme produit accessoire, une substance à laquelle il donne le nom de *chloréthéral* et qui possède la composition $C_4 H_8 Cl_2 O$, représentant 2 volumes de vapeur. Ce composé paraît être le résultat de l'action du chlore sur une certaine quantité de vapeur d'éther, entraînée mécaniquement par le gaz oléfiant qui a servi dans l'opération. (Voir *chlorhydrate de chlorure d'acétyle*).

En soumettant l'éther simultanément à l'action du chlore et à une chaleur toujours croissante, on finit par obtenir une liqueur oléagineuse, inaltérable par l'eau et la potasse caustique. Elle possède une odeur aromatique qui rappelle celle du chlorure de carbone solide; l'acide sulfurique ne la noircit pas à froid; soumise à la distillation avec ce dernier, elle noircit en dégageant beaucoup d'acide chlorhydrique, mais la plus grande partie semble distiller sans altération. Elle bout à 139°, sa densité est de 1,611. Elle est soluble dans une solution alcoolique de potasse; la dis-

solution abandonne une quantité considérable de chlorure de potassium, tandis que l'eau précipite de la liqueur surnageante un nouveau corps oléagineux.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les corps chlorés, dérivés de l'oxide d'éthyle; oxisulfure d'acétyle.

On obtient des combinaisons analogues aux précédentes, dans lesquelles le chlore est remplacé en totalité ou en partie par du soufre, quand on traite l'oxichlorure d'acétyle par le gaz acide sulfhydrique.

Il se dégage dans ce cas de l'acide chlorhydrique et l'on obtient un liquide oléagineux, incolore et fétide, qui noircit à l'air et se prend peu à peu en masse cristalline. L'alcool bouillant dissout cette dernière et abandonne par le refroidissement de grandes aiguilles prismatiques, incolores, qui fondent entre 120° et 123°; elles ne sont pas volatiles, se dissolvent dans l'alcool et l'éther et sont insolubles dans l'eau. Leur composition s'exprime par la formule :

$$C_4\,H_6 \left.\begin{matrix} O \\ S_2 \end{matrix}\right\} = \text{oxisulfure d'acétyle.}$$

On peut ainsi envisager cette combinaison comme de l'acide acétique anhydre, dans lequel 2 atomes d'oxigène sont remplacés par 2 atomes de soufre. Une solution alcoolique de potasse la transforme en sulfure de potassium et acétate de potasse.

Quand on continue d'évaporer la liqueur de laquelle se sont séparés ces cristaux, on obtient des lames jaunes, grasses au toucher, qui fondent entre 70° et 72°, et qui ne diffèrent de l'autre combinaison qu'en ce qu'elles contiennent 1 équivalent de chlore à la place d'un des atomes de soufre; c'est l'*oxichlorosulfure d'acétyle* :

$$C_4\,H_6 \left.\begin{matrix} O \\ Cl_2 \\ S \end{matrix}\right\}$$

Une solution alcoolique de potasse transforme ce dernier corps en sulfure de potassium, chlorure de potassium et acétate de potasse.

Action du chlore sur les sels oxigénés d'oxide d'éthyle.

Les combinaisons de l'éther avec les acides, se comportent avec le chlore comme l'éther pur, avec la différence néanmoins, que les acides qui ne sont pas modifiés par le chlore, ou les produits qui naissent de la réaction de ce dernier, restent en combinaison avec la nouvelle combinaison d'éther et de chlore.

Le chlore n'a aucune action sur l'oxalate d'oxide d'éthyle.

Acétate d'oxichlorure d'acétyle. — L'acétate d'oxide d'éthyle traité par du chlore, fournit un corps dont la composition s'exprime par la formule :

$$C_8\ H_{12}\ O_4\ Cl_4,$$

ce qui correspond à une combinaison d'acide acétique anhydre et d'oxichlorure d'acétyle :

$$C_4\ H_6\ O_3 + C_4\ H_6\ O\ Cl_4.$$

Chlorobenzoïlate d'oxichlorure d'acétyle.— Le benzoate d'oxide d'éthyle, traité par le chlore, se combine avec 6 atomes de ce dernier, en n'abandonnant que 4 atomes d'hydrogène ; il en résulte un corps que l'on peut supposer être formé de 1 atome de chlorure de benzoïle et de 1 atome d'oxichlorure d'acétyle :

$$Bz\ Cl_2 + C_4\ H_6\ O\ Cl_4.$$

Le chlorure de benzoïle, qui se forme dans cette réaction, provient évidemment de la double décomposition de l'acide benzoïque anhydre et de l'acide chlorhydrique engendré par l'action du chlore sur l'éthyle. L'acide chlorhydrique naissant en contact avec l'acide benzoïque anhydre produit du chlorure de benzoïle et de l'eau.

Corps chlorés dérivés du chlorure d'éthyle; chlorure d'acétyle, etc.

La théorie de l'éthyle a reçu dans ces derniers temps la confirmation la plus complète par les recherches de REGNAULT, sur l'action que le chlore exerce sur le chlorure d'éthyle, recherches qui ont mis hors de doute l'absence de l'acide hydrochlorique dans ce dernier. Elles ont fait voir que le chlore agit sur le chlorure d'éthyle absolument comme le fait l'oxigène sur l'oxide d'éthyle,

et qu'il y a dans ce cas substitution du chlore à l'hydrogène et production de composés chlorés, ayant pour radical l'acétyle.

Dans un endroit peu éclairé, le chlore gazeux n'a pas d'action sur le chlorure d'éthyle, mais lorsque l'appareil dans lequel se trouvent les deux corps, est exposé aux rayons directs du soleil, il y a une action très vive; il se dégage alors de l'acide hydrochlorique, tandis que le chlorure d'éthyle se transforme en un liquide très fluide, incolore, ayant une odeur tout à fait semblable à celle du chlorhydrate de chlorure d'acétyle, et une saveur sucrée et poivrée à la fois. Pour avoir un produit très pur, il faut prendre soin de tenir le chlorure d'éthyle en excès par rapport au chlore. Ce nouveau liquide présente la composition suivante :

$$C_4\ H_8\ Cl_4.$$

Son poids spécifique est de 1,174 à 17°. La densité de sa vapeur est de 3,478, représentant 4 volumes ; le calcul donne $\frac{13,682}{4} =$ 3,421. Ce corps est isomérique avec le chlorhydrate de chlorure d'acétyle, mais il s'en distingue essentiellement par la réaction que la potasse dissoute dans l'alcool exerce sur lui ; car tandis que ce dernier se transforme en chlorure d'acétyle, en cédant l'acide chlorhydrique à la potasse, le composé qui nous occupe n'en est que très faiblement altéré. Lorsqu'on soumet le mélange à la distillation, une partie passe sans altération, tandis qu'une autre partie en est décomposée. Les produits qu'il fournit dans cette circonstance sont du chlorure de potassium et les mêmes matières qui se forment par l'action de la potasse sur l'aldéhyde. Du reste, le corps chloré dérivé du chlorure d'éthyle et le chlorhydrate de chlorure d'acétyle diffèrent encore par leur point d'ébullition ; le dernier bout à 83°, tandis que la substance dérivée du chlorure d'éthyle, et que Regnault appelle *éther hydrochlorique monochloruré* a son point d'ébullition à 64° ; aussi leurs poids spécifiques sont-ils notablement différents, tandis que leurs densités à l'état de vapeur sont les mêmes. En outre, cette nouvelle substance peut être distillée sur du potassium, sans que celui-ci en soit altéré ; on sait que le chlorhydrate de chlorure d'acétyle donne dans les mêmes circonstances du chlorure de potassium et du chlorure d'acétyle.

En faisant agir du chlore sur la substance précédente, sous l'influence des rayons solaires, l'action est également très vive; au bout de peu de temps, tout son hydrogène est enlevé et remplacé par du chlore; mais avant de perdre le dernier atome d'hydrogène, le liquide $C_4 H_8 Cl_4$ passe par plusieurs états intermédiaires, qu'on parvient à isoler, en opérant sur une grande quantité de matière. A mesure que le produit perd de l'hydrogène et gagne du chlore, son point d'ébullition s'élève, de sorte que par des distillations souvent répétées, on réussit à séparer les corps suivants.

Le composé $C_4 H_6 Cl_6$, l'*éther hydrochlorique bichloruré* de REGNAULT, a une odeur semblable à celle du premier produit; son poids spécifique est de 1,372 à 16°; il bout à 75°. La densité de sa vapeur est égale à 4,53 représentant 4 volumes; le calcul donne $\frac{18{,}426}{4} = 4{,}60$. Ce serait donc le *perchlorure d'acétyle* $Ac\, Cl_6$, correspondant à l'acide acétique. Il est à peine altéré par une dissolution alcoolique de potasse, même à la température de l'ébullition; ce n'est qu'après plusieurs distillations répétées, qu'on en a retiré une certaine quantité d'acétate de potasse, d'où l'acide sulfurique a dégagé l'odeur très prononcée de l'acide acétique.

Les deux produits que nous venons de décrire correspondent, pour la composition, l'un à l'aldéhyde, l'autre à l'acide acétique, l'oxigène de ces derniers y étant remplacé par son équivalent de chlore. L'échange du chlore par l'oxigène, qui s'effectue sous l'influence des alcalis, prouve bien que ces corps possèdent une constitution analogue et qu'ils représentent des chlorures d'acétyle.

Le troisième produit, que REGNAULT désigne par *éther hydrochlorique trichloruré* ressemble par ses caractères extérieurs aux corps précédents. Son poids spécifique est de 1,53 à 17°; il bout vers 102°; sa composition s'exprime par $C_4 H_4 Cl_8$. La densité de sa vapeur est égale à 5,799, représentant 4 volumes; le calcul donne le nombre $\frac{23{,}1691}{4} = 5{,}792$. On peut le regarder comme de l'acide malique, dans lequel l'oxigène est remplacé par l'équivalent de chlore; ou bien, en dédoublant la formule et la représentant par $C_2 H_2 Cl_4$, on aurait un *bichlorure de formyle* $Fo\, Cl_4$.

Le quatrième produit est composé d'après la formule: $C_4 H_2 Cl_{10}$; son poids spécifique est de 1,644; il entre en ébullition à 146°. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à

6,975, représentant 4 volumes, densité calculée $\frac{27,9120}{4} = 6,972$.

Enfin, le produit final de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle est le chlorure de carbone solide de Faraday $C_4\ Cl_{12}$. Laurent (*Annales de Chimie*, t. 64, p. 328) l'avait déjà remarqué. Ce corps s'obtient également par l'action du chlore sur le gaz oléfiant, mais dans ce cas, il est un produit secondaire, résultant de la combinaison du chlorure de carbone $C_4\ Cl_8$ avec Cl_4, fourni par l'excès de chlore qu'on fait agir sur la substance. Le chlorure de carbone $C_4\ Cl_{12}$ peut être distillé avec une dissolution alcoolique de potasse caustique sans subir d'altération ; au contraire, une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque vivement ; il y a dégagement d'hydrogène sulfuré, formation de chlorure de potassium et d'un liquide incolore plus dense que l'eau et composé de $C_4\ Cl_8$. Ce dernier chlorure de carbone, qui s'obtient de cette manière à l'état de parfaite pureté et bien mieux que d'après le procédé de Faraday, par la distillation du chlorure $C_4\ Cl_{12}$, a pour poids spécifique 1,619 à 20° ; il bout à 122°.

Tout ce que nous venons de dire sur l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle est tiré du travail remarquable que Regnault a récemment publié (*Annales de Chimie*, t. 71, p. 353).

Voici le tableau de la composition de ces substances, comparée à celle du chlorure d'éthyle, avec l'indication des points d'ébullition, poids spécifiques et densités de vapeur :

	Poids spécifiques.	Points d'ébullition,	Densités de la vapeur.	
$C_4\ H_{10}\ Cl_2$	0,874 (*)	11°	2,219	4 vol.
$C_4\ H_8\ Cl_4$	1,174	64°	3,478	—
$C_4\ H_6\ Cl_6$	1,372	75°	4,530	—
$C_4\ H_4\ Cl_8$	1,530	102°	5,799	—
$C_4\ H_2\ Cl_{10}$	1,644	146°	6,975	—

Action du chlore sur l'hydrate d'oxide d'éthyle; chloral.

Formule : $C_4\ H_2\ Cl_6\ O_2 = C_4\ Cl_6\ O + aq.$ (Dumas, J. L.).

Le chloral peut être considéré comme de l'hydrate d'oxide

(*) A 11° ; les autres entre 18 et 20°.

d'acétyle (aldéhyde), dans lequel l'hydrogène de l'oxide d'acétyle est remplacé par son équivalent de chlore :

$$C_4\ H_6\ O + H_2\ O \quad \text{hydrate d'oxide d'acétyle,}$$
$$C_4\ Cl_6\ O + H_2\ O \quad \text{chloral.}$$

Ainsi l'alcool cède 4 atomes d'hydrogène à 4 atomes de chlore pour former de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il reste de l'hydrate d'oxide d'acétyle, qui passe à l'état de chloral par l'action prolongée du chlore.

Les essais que l'on a faits dans le but de produire directement le chloral en faisant agir du chlore sur l'aldéhyde, n'ont conduit à aucun résultat satisfaisant, parce que les éléments de ce dernier se convertissent trop rapidement en d'autres produits. On n'obtient de cette manière qu'un mélange de chloral avec d'autres combinaisons chlorées.

L'alcool étendu, soumis à l'action du chlore, donne lieu à des corps différents suivant la quantité d'eau qu'il contient : étendu de 10 à 12 parties d'eau, il ne fournit que de l'aldéhyde et de l'acide chlorhydrique; un excès de chlore fait passer une partie de l'aldéhyde à l'état d'acide acétique.

L'alcool de 80 ou 85 centièmes, saturé de chlore, donne de l'éther chloré pesant.

On prépare le chloral en faisant passer un courant de chlore sec dans de l'alcool parfaitement anhydre, et chauffant le mélange vers la fin de l'opération tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique ou du chlorure d'éthyle. A cet effet, on met l'alcool dans une cornue tubulée, et on y introduit le chlore sec par la tubulure au milieu du liquide; pour priver le chlore des vapeurs d'eau qu'il entraîne, on le fait passer à travers de l'acide sulfurique concentré qu'on renouvelle de temps en temps. Au commencement de l'opération, on entoure d'eau froide la cornue qui contient l'alcool; plus tard, on facilite la décomposition en chauffant doucement. On fait évacuer l'acide chlorhydrique, qui se dégage continuellement, au moyen d'un tube de verre qu'on fixe dans le col de la cornue, de manière à le faire arriver jusque dans la panse; on donne à ce tube une direction ascendante, à partir de l'endroit où il dépasse

le col, de sorte que les vapeurs, qui s'y condensent, recoulent d'elles-mêmes dans la cornue.

Pour convertir en chloral 200 grammes d'alcool, il faut y faire passer un courant continu de chlore pendant 12 à 15 heures. L'opération est terminée dès que le chlore traverse la liqueur bouillante sans qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; on obtient alors un liquide oléagineux et pesant qui se prend souvent en une masse cristalline par le refroidissement (*hydrate de chloral*). On fond cette masse à une douce chaleur et on l'introduit dans un flacon bien bouché, contenant deux ou trois fois son volume d'acide sulfurique. Après avoir bien mélangé les deux liquides, on chauffe légèrement au bain-marie : le chloral impur se rassemble alors à la surface de l'acide sulfurique sous forme d'une huile limpide. Après l'avoir décanté, on le maintient pendant quelque temps en ébullition pour en chasser l'acide chlorhydrique libre et l'alcool, ensuite on le prive de l'eau qu'il contient encore, en le distillant avec un même volume d'acide sulfurique concentré. Le liquide qui passe alors est du chloral ne renfermant plus qu'un peu d'acide chlorhydrique qu'on enlève en le rectifiant sur de la chaux récemment éteinte et calcinée au rouge; on cesse la distillation lorsque la chaux dans la cornue n'est plus recouverte de liquide; le produit obtenu est du chloral parfaitement pur.

Le chloral est un liquide oléagineux assez fluide, sans couleur, gras au toucher; il possède une odeur pénétrante désagréable, qui provoque le larmoiement; sa saveur est d'abord grasse, puis caustique; il produit sur le papier une tache qui disparaît bientôt après. Sa densité à 18° C. est de 1,502; il entre en ébullition à 94° et distille sans altération. La densité de sa vapeur est égale à 5,0 environ, représentant 4 volumes (Dumas).

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de chloral sur de la chaux ou de la baryte légèrement chauffées, elles deviennent incandescentes, il y a dégagement d'oxide de carbone, du carbone est mis en liberté et les oxides sont convertis en chlorures métalliques.

Le chloral se mêle avec l'éther et l'alcool; il dissout, à ce qu'il paraît sans altération, le soufre, le phosphore et l'iode, à l'aide de la chaleur.

Hydrate de chloral. — Il est formé, d'après Dumas, de 1 atome de chloral et de 2 atomes d'eau.

Le chloral, en contact avec une petite quantité d'eau, s'y combine de suite par l'agitation avec dégagement de chaleur. Quelques instants après, la combinaison se prend en une masse cristalline, incolore, demi-transparente et formée d'aiguilles qui se redissolvent dans une plus grande quantité d'eau. En évaporant cette dissolution dans le vide à côté d'acide sulfurique, on obtient ce corps en grands cristaux rhomboédriques. La formation de cet hydrate dans la préparation du chloral repose sur la réaction de l'acide hydrochlorique naissant et de l'alcool; il y a production d'eau et de chlorure d'éthyle.

La dissolution de chloral dans l'eau possède l'odeur et la saveur du chloral pur; elle est sans action sur les couleurs végétales, et n'est pas troublée par le nitrate d'argent. Traitée par l'oxide de mercure à la chaleur de l'ébullition, elle ne s'altère pas. L'hydrate de chloral sec peut être distillé sans subir de modification.

Chauffé avec des alcalis caustiques, il se décompose en perchlorure de formyle, chlorure alcalin et formiate alcalin. En ajoutant à 1 at. de chloral les éléments de 1 at. d'eau, on a la formule : $C_4\ H_4\ Cl_6\ O_3$, qui correspond à 1 at. d'acide formique $C_2\ H_2\ O_3$, plus 1 at. de perchlorure de formyle $C_2\ H_2\ Cl_6$

Il paraît que le chlorure alcalin qui se forme dans cette réaction, n'est qu'un produit secondaire de la décomposition du perchlorure de formyle.

Dans une expérience directe, on a obtenu le rapport de 1 : 6 pour les quantités de chlore contenues dans le chlorure alcalin et dans le chloral; on a obtenu d'un autre côté, pour 1 atome de chlorure alcalin, 2,15 de formiate alcalin, d'où il résulte que 6 atomes de chloral donnent naissance à 3 atomes de chlorure alcalin, 7 atomes de formiate alcalin et 5 atomes de chlorure de formyle.

Chloral insoluble. — Le chloral, comme l'aldéhyde, ne peut pas être conservé sans s'altérer; il se transforme peu à peu en une masse semblable à de la porcelaine, et qui porte le nom de *chloral insoluble.* Cette transformation s'opère dans des flacons bouchés hermétiquement comme dans des flacons ouverts; elle

n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz. Analysé en cet état, ce composé renferme absolument les mêmes éléments, et dans les mêmes proportions que le chloral (REGNAULT).

En mélangeant avec de l'acide sulfurique l'alcool qui a été saturé de chlore pour la préparation du chloral, et l'abandonnant à lui-même dans des vases ouverts, la couche oléagineuse qui surnage l'acide sulfurique ne tarde pas à se prendre en masse solide ; c'est du chloral insoluble qui, par le contact de l'acide sulfurique, a subi une modification dans sa composition. La plus ou moins grande solidité que prend cette masse est cependant un moyen qui sert à reconnaître si la décomposition de l'alcool est complète ou si elle approche de ce terme.

Quand on lave le chloral insoluble modifié avec de l'eau, celle-ci prend une réaction acide ; lorsqu'on se sert au contraire d'un mélange d'eau et d'alcool pour le laver, il se convertit par la dessiccation en une poudre blanche, grasse au toucher, et ayant conservé une odeur éthérée. Dans cet état, il est presque complétement insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; l'acide nitrique le décompose avec effervescence. Quand on le distille seul ou sur de l'acide sulfurique, il passe un liquide incolore et transparent qui possède l'odeur et les propriétés du chloral, et qui, peu de temps après, se prend en masse amorphe.

Le chloral insoluble se dissout dans les alcalis caustiques ; la potasse le décompose ; il y a formation d'acide formique, et, suivant la concentration de la potasse, production d'une quantité plus ou moins considérable de perchlorure de formyle. Lorsqu'on se sert d'hydrate de potasse, on n'obtient point de perchlorure de formyle, mais un autre produit qui se dissout dans la potasse avec une couleur brune.

D'après la manière dont le chloral insoluble se forme, il doit être à peu près dans le même rapport avec le chloral liquide, que l'éladéhyde ou le métaldéhyde avec l'aldéhyde. En effet, l'aldéhyde, récemment préparé, se mêle à l'eau en toutes proportions ; mais, peu de temps après, il perd entièrement cette propriété et se trouve converti ou en élaldéhyde ou en métaldéhyde ; ces deux matières ne diffèrent de l'aldéhyde qu'en ce qu'elles renferment ses éléments dans un état différent de condensation. Le

chloral insoluble, mis en contact avec très peu d'eau, se change peu à peu en chloral hydraté cristallisé qui se dissout tout à fait quand on ajoute une plus grande quantité d'eau. Cette métamorphose n'a pas lieu avec le chloral insoluble modifié.

D'après les analyses de Dumas et de J. L., le chloral insoluble modifié renferme : carbone, 17,60 — 17,75 ; hydrogène, 1,16 — 1,10; chlore, 67,17 — 67,74; oxigène, 14,07 — 13,41.

Dumas déduit de ces résultats la formule : $C_{12}\ H_8\ Cl_{16}\ O_7$. On pourrait donc l'envisager comme formé de 3 atomes de chloral qui auraient perdu 1 équivalent d'acide chlorhydrique et gagné 2 atomes d'eau.

Action du chlore sur le sulfure d'éthyle.

Le sulfure d'éthyle est vivement attaqué par le chlore, surtout lorsque le mélange est frappé par la lumière solaire. Il se dégage beaucoup d'aci de chlorhydrique et l'on obtient enfin un liquide huileux jaune, d'une odeur extrêmement fétide et persistante, entrant en ébullition vers 160°, et se décomposant en partie par la distillation. Son poids spécifique est de 1,673 à 24°. Il se compose de : $C_4\ H_2\ Cl_8\ S$, ce qui prouve que 8 atomes d'hydrogène ont été enlevés par le chlore et remplacés par leur équivalent de chlore (Regnault).

Action du chlore sur l'acide acétique; acide chloracétique.

Formule : $C_4\ Cl_6\ O_3 + aq.$

Cet acide a été découvert par Dumas, à qui l'on doit son analyse et celle des sels qu'il forme; il est produit par l'action du chlore sur l'acide acétique hydraté; l'hydrogène de l'acide est enlevé et remplacé par son équivalent de chlore ; l'eau d'hydrate de l'acide acétique reste dans la nouvelle combinaison. On peut envisager l'acide chloracétique comme une combinaison de 1 atome de chloral avec 2 atomes d'oxigène.

1 atome de chloral	$C_4\ Cl_6\ O + H_2\ O$
2 atomes d'oxigène	O_2
1 atome d'acide chloracétique	$C_4\ Cl_6\ O_3 + H_2\ O$

On l'obtient en exposant l'hydrate d'acide acétique pur à l'action du chlore sec, sous l'influence directe des rayons solaires. A cet effet, on emploie des flacons qui contiennent 5 à 6 litres, et pour 1 litre de chlore, on prend 0,8 à 0,9 grammes d'acide acétique cristallisable. Les bouchons étant fixés, on place les flacons dans un endroit où ils soient exposés au soleil pendant toute la journée.

Au bout de 24 heures, on trouve les parois des vases tapissées de lames rhomboédriques, groupées sous forme de végétations; ensuite, on abandonne à eux-mêmes les vases ouverts pendant quelques heures, pour expulser les gaz acides carbonique, chlorhydrique et chlorocarbonique. En y versant un peu d'eau, on obtient ainsi une solution concentrée d'acide chloracétique. Cette dissolution est souillée d'acide chlorhydrique, d'acide oxalique et d'acide acétique; pour la débarrasser de ces matières étrangères, on la place dans le vide, sur de la potasse caustique et de l'acide sulfurique concentré. L'acide oxalique cristallise le premier; on en sépare l'eau mère et on la distille sur de l'acide phosphorique anhydre. L'acide phosphorique retient l'eau et décompose l'acide oxalique; l'acide acétique passe le premier, puis l'acide chloracétique. Pour priver ce dernier de tout l'acide acétique qu'il pourrait encore avoir entraîné, on met les cristaux sur du papier joseph, et on les laisse ainsi dans le vide pendant vingt-quatre heures. Le papier absorbe tout l'acide acétique, et les cristaux d'acide chloracétique restent parfaitement purs.

Il cristallise en lames rhomboédriques ou en aiguilles incolores; ces cristaux ont une faible odeur et une saveur caustique et âpre; ils attirent rapidement l'humidité de l'air et se liquéfient. L'acide chloracétique blanchit la langue; mis en contact avec la peau, il la désorganise, et du jour au lendemain toutes les parties atteintes se dépouillent complétement. Sa vapeur est très irritante, suffocante et fort pénible aux organes de la respiration. Sa dissolution rougit le tournesol sans le décolorer.

Les cristaux fondent à 45° ou 46° et ne se resolidifient qu'à 42° et au-dessous; ainsi fondus, ils entrent en ébullition entre 195° et 200°. La densité de l'acide fondu est 1,617 à 46°.

Cet acide présente une des plus belles transformations; quand on le chauffe avec un excès d'alcali, il se décompose en perchlorure

de formyle, chlorure métallique, formiate et carbonate alcalin *.

Berzélius regarde l'acide chloracétique comme formé de 1 atome de sesquichlorure de carbone $C_2\ Cl_6$ combiné à 1 atome d'acide oxalique.

Mais cette opinion ne repose sur aucun fait et se trouve en contradiction avec les produits de la décomposition de l'acide chloracétique par les alcalis.

Chloracétates.—Dans les chloracétates, l'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par son équivalent de base. Tous ces sels sont solubles et ont une grande analogie avec les acétates ; ils noircissent comme ces derniers, quand on les traite par un excès d'alcali, et même avec plus de facilité.

Chloracétate d'ammoniaque. — Formule : $C_4\ Cl_6\ O_3,\ Ad\ H_4\ O + 4\ aq$. On obtient ce sel cristallisé, en évaporant à l'air libre l'acide neutralisé par l'ammoniaque caustique ; quand on le chauffe avec un excès d'ammoniaque l'acide se décompose ; il distille du perchlorure de formyle et du carbonate d'ammoniaque. Cette décomposition se comprend facilement, car l'acide chloracétique hydraté contient les éléments de 1 atome de perchlorure de formyle et de 2 atomes d'acide carbonique.

$$C_4\ Cl_6\ H_2\ O_4 = C_2\ O_4 + C_2\ H_2\ Cl_6.$$

Chloracétate d'oxide d'éthyle. — Formule : $C_4\ Cl_6\ O_3,\ Ae\ O$.

On le prépare, en distillant un mélange d'un chloracétate alcalin ou d'acide chloracétique avec de l'acide sulfurique et de l'alcool. En ajoutant de l'eau au produit distillé, la combinaison en question se sépare sous la forme d'une huile pesante incolore, analogue au chlorure d'éthyle.

Chloracétate de potasse. — Formule : $C_4\ Cl_6\ O_3,\ K\ O + 2\ aq$.

On se le procure, en saturant l'acide chloracétique par du carbonate de potasse et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée. Il cristallise en aiguilles soyeuses inaltérables dans l'air sec et déliquescentes dans l'air humide. Il se décompose avec une

* D'après les expériences récentes de Dumas, l'acide acétique donne dans les mêmes circonstances du carbonate alcalin et de l'hydrogène protocarboné (gaz des marais $C_2\ H_8$).

faible explosion quand on le chauffe. Porté à l'ébullition, dans un excès de potasse caustique, la plus grande partie du perchlorure de formyle se décompose, et l'on obtient du chlorure de potassium, du formiate et du carbonate de potasse.

Chloracétate d'argent. — Formule : $C_4\,Cl_6\,O_3 + Ag\,O$.

Il se prépare, en dissolvant l'oxide d'argent dans une dissolution aqueuse et concentrée d'acide chloracétique, et évaporant dans le vide. Quand on opère à l'abri de la lumière on obtient de petits cristaux grenus brillants; ils sont peu solubles dans l'eau et détonnent quand on les chauffe; lorsqu'on les humecte d'alcool avant de les chauffer, il reste du chlorure d'argent pur après la combustion de l'alcool.

Éther chloré pesant.

Synonyme : *huile chloralcoolique.*

On désigne ordinairement sous ce nom un corps oléagineux découvert par SCHÉELE, et qui se produit quand on distille un mélange de peroxide de manganèse, d'acide sulfurique, de sel marin et d'alcool. C'est ce corps qui se forme principalement quand on sature à froid l'alcool de 80 centièmes par du chlore humide; il se précipite de la liqueur acide quand on y ajoute de l'eau.

Ce produit n'a jamais été obtenu d'une composition constante; néanmoins, il a trouvé un emploi en pharmacie, où il constitue, à l'état de dissolution dans l'eau, le *spiritus muriatico-œthereus.*

On l'obtient en grande abondance en ajoutant 2 volumes d'eau à de l'alcool saturé à froid par du chlore et distillant ce mélange sur du peroxide de manganèse, sans en séparer d'abord le corps oléagineux qui se précipite par l'eau. L'oxide de manganèse se dissout dans la liqueur acide, en la colorant en vert foncé; mais au bout de peu de temps, celle-ci s'échauffe considérablement et prend une couleur brune. A cette époque, il faut refroidir le vase où l'on fait le mélange. La température s'élève quelquefois au point qu'il peut y avoir inflammation et même explosion. Dès que toute réaction a cessé, on commence la distillation. Il passe de l'eau, de l'alcool, de l'éther acétique, et au-dessous de ces liquides, il se dépose une couche oléagineuse qu'on lave avec de l'eau. Cette liqueur huileuse est l'éther chloré pesant. Lorsque le résidu dans la cornue com-

mence à dessécher vers la fin de l'opération, on remarque dans le col de la cornue des cristaux de sesquichlorure de carbone.

L'éther chloré pesant est incolore, d'une odeur aromatique et sans réaction sur les couleurs végétales. Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, il noircit en dégageant de l'acide chlorhydrique. Son point d'ébullition est situé entre 112° et 125° C. Sa densité est de 1,227. L'alcool le dissout en toutes proportions. Traité par l'hydrate de potasse, il se décompose en s'échauffant beaucoup ; le produit qui distille est un autre corps chloré, d'une consistance huileuse, qui bout à 104° et dont la densité est de 1,074. La potasse retient une matière brune résineuse.

En pharmacie, on prépare le *spiritus muriatico-æthereus* en ajoutant 4 parties d'alcool à un mélange de 4 parties de sel marin, 8 parties d'acide sulfurique et 3 parties de peroxide de manganèse, et distillant le tout à une douce chaleur, jusqu'à ce que les $^4/_5$ de l'alcool employé aient passé à la distillation. Lorsque le produit obtenu est acide, on y ajoute quelques gouttes de carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il ne rougisse plus le tournesol ; après avoir décanté le produit de la solution aqueuse, on le distille à un feu très modéré. L'éther chloré subit une modification dans cette dernière opération, et le produit définitif est un peu différent de celui que l'on obtient en mélangeant l'éther chloré brut avec de l'alcool.

On l'obtient aussi en dissolvant l'éther chloré dans 8 parties d'alcool.

Les propriétés de ce produit se rapprochent beaucoup de celles de l'éther chloré. Il est incolore et transparent, fluide comme l'alcool; sa densité varie entre 0,835 et 0,840; l'odeur et la saveur sont les mêmes, en un mot, il se comporte comme un mélange d'éther chloré et d'alcool.

Quand il est pur, il possède une odeur et une saveur éthérées très franches ; mélangé avec 3 à 4 parties d'eau, il se trouble en abandonnant un peu d'éther chloré ; il ne rougit pas le tournesol, et se volatilise sans résidu par la chaleur.

La liqueur oléagineuse, qui se précipite de l'alcool saturé à froid par du chlore, renferme une grande quantité d'oxichlorure d'acétyle qui se transforme par le lavage à l'eau en acide chlorhydrique et acide acétique ; outre cela elle contient encore une

autre combinaison qui paraît se décomposer en présence de l'eau en aldéhyde et acide chlorhydrique.

Il est à désirer que ces différentes transformations soient étudiées avec soin.

REGNAULT pense que les résultats discordants, que présentent les analyses de l'éther chloré pesant, proviennent des corps chlorés intermédiaires, qui se forment entre l'aldéhyde et le chloral, par substitution du chlore à un même nombre d'atomes d'hydrogène, comme l'indiquent les formules suivantes :

$C_4 H_8 \quad O_2$ aldéhyde.
$\left.\begin{matrix} C_4 H_6 Cl_2 O_2 \\ C_4 H_4 Cl_4 O_2 \end{matrix}\right\}$ corps intermédiaires.
$C_4 H_2 Cl_6 O_2$ chloral.

Action du brome sur l'alcool ; bromal.

Formule : $C_4 Br_6 O, H_2 O$.

Le bromal a été préparé la première fois par LOEWIG.

Pour l'obtenir on verse peu à peu 13,8 parties de brome dans 1 partie d'alcool refroidi par de la glace; on a soin de l'ajouter par petites portions, en attendant chaque fois que la partie versée ait disparu. Le mélange ainsi préparé, on y ajoute trois fois son volume d'acide sulfurique concentré et on distille. Il passe d'abord de l'acide bromhydrique, du brome libre, du bromure d'éthyle, et à la fin du bromal.

On purifie le bromal de la même manière que le chloral.

Le bromal est un liquide oléagineux incolore, il possède une odeur particulière très forte et qui provoque le larmoiement; sa saveur est caustique; sa densité est de 3,34; son point d'ébullition est situé au-dessous de 100°. Il est sans réaction sur les couleurs végétales et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlore et l'acide nitrique fumant le décomposent. Il dissout le phosphore et le soufre, sans altération. Les alcalis caustiques le transforment en formiate alcalin et perbromure de formyle.

Hydrate de bromal. — Formule, d'après LOEWIG : $C_4 Br_6 O +$ 4 *aq*.

La dissolution du bromal dans l'eau produit, par l'évaporation

spontanée à l'air, de gros cristaux réguliers incolores, transparents, analogues au camphre; leur forme ressemble à celle du sulfate de cuivre. Ils fondent à une chaleur peu élevée et renferment 4 atomes d'eau pour 1 atome de bromal, par conséquent 2 atomes d'eau de plus que l'hydrate de chloral (Loewig).

Action du brome sur l'éther.

D'après Loewig, le brome en agissant sur l'éther produit de l'acide bromhydrique, du bromure d'éthyle, de l'acide formique, un corps semblable à l'éther chloré pesant, que l'on a appelé, par analogie, *éther bromé pesant* (*huile bromalcoolique*), et enfin du bromal. Lorsqu'on distille ce mélange à un feu modéré, on obtient tous ces produits, à l'exception du bromal, qui reste dans la cornue mélangé avec un peu d'éther bromé pesant. En ajoutant de l'eau au résidu, le bromal se dissout et l'éther bromé s'en sépare. Loewig ne s'explique pas sur la composition de l'éther bromé pesant; de sorte qu'on ne sait pas si on doit le considérer comme une combinaison particulière, ou bien comme un mélange de plusieurs autres combinaisons.

L'éther bromé est très volatil, son odeur est pénétrante et désagréable, sa saveur douce. Il possède un pouvoir réfrigérant considérable; il est plus pesant que l'acide sulfurique concentré. Le produit qu'on obtient en le traitant à froid par la potasse caustique, et rectifiant sur de la chaux vive, est sans réaction sur les couleurs végétales. L'acide sulfurique concentré le convertit à l'aide de la chaleur en brome et un autre liquide volatil oléagineux. Quand on le chauffe avec de la potasse caustique, il se décompose en perbromure de potassium et formiate de potasse.

Action de l'iode sur l'alcool.

L'iode se dissout dans l'alcool absolu ou étendu et le colore en brun rouge foncé, sans qu'il y ait d'action sensible. Lorsqu'on mélange cette liqueur avec une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, elle se décolore complétement et donne naissance à de l'iodure de potassium, de l'acide formique et du periodure de formyle (Voyez *perchlorure de formyle*).

D'après Johnston, on obtient une liqueur oléagineuse, ren-

fermant de l'iode, en versant peu à peu dans de l'acide nitrique très fort une dissolution concentrée d'iode dans l'alcool, et de l'iode pulvérisé en quantité telle que la liqueur ne se colore pas. Celle-ci dépose alors, par le refroidissement, un liquide oléagineux peu stable. La densité de ce dernier est de 1,34 ; il se colore en brun à l'air et sous l'influence de la lumière solaire ; chauffé à 70°, il produit un liquide éthéré qui distille, tandis qu'il reste un résidu brun qui abandonne de l'iode à 144°, en ne laissant que du charbon.

La potasse décompose cette substance, dont la composition est inconnue jusqu'à présent.

En abandonnant à lui-même un mélange de 4 parties d'alcool, 1 partie d'iode et 1 partie d'acide nitrique fumant, dans un flacon légèrement bouché, on obtient, d'après AIMÉ, un liquide oléagineux qui gagne le fond du vase quand tout l'iode a disparu. Pour l'avoir à un plus grand degré de pureté, on le lave avec de l'eau et on le rectifie ensuite sur du carbonate de chaux et du chlorure de calcium ; le liquide éthéré passe le premier, puis de l'eau et de l'alcool.

Cette substance possède une odeur analogue au chloral ; les alcalis lui font éprouver une décomposition analogue. D'après AIMÉ, elle dépose des cristaux blancs, sous forme d'aiguilles, quand on la conserve sous l'eau.

On ne sait rien de positif sur la nature de ce corps.

Action du chlorure de cyanogéne sur l'alcool.

Quand on sature de chlore sec un mélange d'alcool et d'acide cyanhydrique très concentré, ou un mélange d'alcool et d'un cyanure métallique soluble dans l'alcool, il se produit une matière cristalline très peu volatile, si l'on évite avec soin toute élévation de température. Si pendant le dégagement du chlore on néglige de refroidir le liquide, celui-ci s'échauffe et il distille alors du chlorure de cyanogène, qui se change peu à peu et spontanément, avec une vive effervescence, en une matière blanche cristalline. Ce phénomème est dû à la décomposition du chlorure de cyanogène $Cl_2\ N_2\ C_2$ qui, en s'emparant de 4 atomes d'eau $H_8\ O_4$, se transforme en acide carbonique $C_2\ O_4$, qui se dégage, et sel

ammoniac $Cl_2\ N_2\ H_2$ qui reste. La même décomposition s'opère au sein du liquide refroidi à une certaine époque, lorsqu'il est suffisamment saturé de chlore ; il faut alors arrêter l'action du chlore. Quand on y verse ensuite de l'eau bouillante, en quantité telle que le mélange commence à devenir laiteux, on obtient, par le refroidissement, de longues aiguilles brillantes, d'un blanc argentin. Si l'on a prolongé outre mesure l'action du chlore, cette matière se trouve souillée d'éther chloré pesant, qui lui communique son odeur, abaisse considérablement son point de fusion, et rend sa purification extrêmement difficile. Par le lavage avec de l'eau, on débarrasse la matière de l'acide ou du sel de mercure qui y adhère.

Le produit cristallisé possède un éclat soyeux et ressemble beaucoup au sulfate de quinine ; il n'a aucune action sur les couleurs végétales ; il fond à 120°, en se sublimant en partie ; à une chaleur plus élevée, il s'enflamme et brûle avec une flamme jaune fuligineuse. Il est très peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans 30 parties environ d'eau bouillante et cristallise par refroidissement ; il est très soluble dans l'alcool et l'éther. Le nitrate d'argent n'occasionne aucun précipité dans ses dissolutions. L'acide sulfurique le dissout à une chaleur douce, sans altération. Chauffé avec une solution de potasse caustique, le liquide se colore en brun foncé et dégage de l'ammoniaque. L'ammoniaque liquide ou gazeuse n'exerce aucune action sur ce corps.

Par l'analyse, on y a trouvé : 35 à 36 pour cent de carbone, 5,038 à 4,99 d'hydrogène, 25,930 à 26,10 de chlore, et 23,9 à 22,46 d'oxigène. Ces nombres correspondent à une combinaison de 3 atomes d'aldéhyde 3 $(C_4\ H_8\ O_2)$, 2 équivalents de chlore Cl_4, 2 équivalents de cyanogène Cy_4 et 2 atomes d'eau. La formule empirique est $C_{16}\ H_{28}\ O_8\ Cl_4\ N_4$ (STENHOUSE).

CONGÉNÈRES DE L'ALCOOL D'UNE CONSTITUTION INCERTAINE.

Hydrure d'acétyle.

Synonyme : *gaz oléfiant, éthérène, hydrogène bicarboné.*
Formule : $C_4\ H_8 = C_4\ H_6,\ H_2 = Ac\ H_2$.
Densité : 0,9852 = 4 volumes.

Dans ce qui précède, il a souvent été question, sous le nom de

gaz oléfiant, d'un corps qui est le produit constant de la décomposition de l'alcool par un excès d'acide sulfurique.

L'analyse de ce corps fait voir qu'il est formé de carbone et d'hydrogène, par équivalents égaux. Il se distingue des autres combinaisons analogues, en ce qu'il possède la propriété de se combiner tant avec des corps simples qu'avec des corps composés. Son nom lui vient de la consistance oléagineuse de la combinaison qu'il forme avec le chlore. Berzélius l'a appelé *élayle*.

Quand on considère de plus près les phénomènes chimiques que ce corps présente dans différentes circonstances, on trouve que la formule $C_4\ H_6 + H_2$ est celle qui exprime le mieux sa véritable constitution. Cette manière de l'envisager nous explique diverses décompositions que ce corps éprouve, soit seul, soit en combinaison avec certaines substances; elle nous rend également compte de la propriété dont il jouit, de former différentes combinaisons que l'on n'obtient point avec d'autres carbures d'hydrogène composés des mêmes éléments et dans les mêmes proportions.

On obtient l'hydrure d'acétyle à l'état de pureté, en chauffant dans une cornue un mélange de 1 partie d'alcool avec 6 à 7 parties d'acide sulfurique concentré; il se dégage d'abord de l'éther, puis du sulfate double d'oxide d'éthyle et d'éthérole, enfin un mélange de volumes égaux d'acide sulfureux et d'hydrure d'acétyle. A cette époque, la masse noircit, en prenant une consistance gélatineuse. Pour purifier le gaz, on le fait passer d'abord à travers du lait de chaux qui absorbe l'acide sulfureux, puis par de l'acide sulfurique hydraté, qui retient l'éther, l'eau et les vapeurs d'alcool.

L'hydrure d'acétyle pur possède une odeur éthérée faible; il est inflammable et brûle avec une flamme blanche; il n'est soluble qu'en très petite quantité dans l'eau, l'acide sulfurique concentré, l'alcool et l'éther. La chaleur rouge le décompose en charbon et gaz des marais. Un excès de soufre le décompose, au rouge, en sulfure de carbone et acide sulfhydrique; son action est donc analogue à celle de l'oxigène. L'acide sulfurique anhydre l'absorbe en grande quantité et forme avec lui une combinaison cristallisée renfermant 4 atomes d'acide sulfurique pour 1 atome d'hydrure d'acétyle. Disssoute dans l'eau, celle-ci s'en assimile les éléments et forme de l'acide éthionique, qui, par l'ébullition, se change

en acide iséthionique. D'après les recherches récentes de Magnus, cette combinaison renferme $4\ SO_3 + C_4\ H_8$.

En contact avec du chlore gazeux, il en est attaqué; les gaz se condensent par volumes égaux, et il en résulte un liquide oléagineux, éthéré, de *chlorhydrate de chlorure d'acétyle*, appelé ordinairement *huile du gaz oléfiant* ou *liqueur des Hollandais*.

Il se combine avec le brome et l'iode.

En approchant rapidement un corps allumé d'un mélange de 2 volumes de chlore gazeux et de 1 volume de chlorure d'acétyle, celui-ci s'enflamme et brûle avec une flamme rouge sans détonation; les produits sont de l'acide chlorhydrique et du charbon qui tombe en flocons épais à l'état de noir de fumée.

Chlorure d'acétyle.

Synonyme : *chlorure d'aldéhydène.*

Formule : $C_4\ H_6\ Cl_2 = Ac\ Cl_2$ (Regnault).

En exposant le chlorhydrate de chlorure d'acétyle pendant plusieurs jours à l'action d'une solution alcoolique de potasse et à une basse température, l'acide chlorhydrique du chlorhydrate se décompose avec la potasse en eau et chlorure de potassium; ce dernier se dépose sous forme cristalline, le chlorure d'acétyle reste dans le liquide et s'en sépare à l'état de gaz, par l'influence d'une douce chaleur. Pour enlever l'eau et les vapeurs d'alcool qu'il entraîne par la distillation, on le fait passer à travers de l'acide sulfurique concentré; ce dernier retient les vapeurs d'eau et d'alcool sans absorber le chlorure d'acétyle.

Le chlorure d'acétyle est gazeux à la température ordinaire, son odeur rappelle celle de l'ail; il s'enflamme difficilement et brûle avec une flamme rouge, bordée de vert, comme toutes les combinaisons chlorées. La densité du gaz est = 2,166, représentant 4 volumes. A — 17°, il se condense en donnant naissance à un liquide limpide. Quand on le chauffe en présence du potassium, il y a formation de chlorure de potassium, dépôt de charbon, et production de naphtaline qui se dépose sous forme cristalline.

Lorsque, d'après Regnault, on fait passer le chlorure d'acétyle dans un vase rempli de perchlorure d'antimoine, le gaz est complétement absorbé, avec production de chaleur. En

étendant d'eau, quand le perchlorure refuse d'absorber le gaz, il s'en sépare un liquide éthéré, formé d'un mélange de chlorure d'acétyle et d'acide chlorhydrique avec une nouvelle combinaison dont la composition est exprimée par la formule : $C_4\ H_6\ Cl_6$.

Quand on chauffe ce liquide jusqu'à 115°, le chlorure d'acétyle et l'acide chlorhydrique s'échappent à une température inférieure, et la nouvelle combinaison distille parfaitement pure à la température indiquée. Elle est incolore et assez fluide ; sa densité à l'état liquide est de 1,422 ; celle de sa vapeur est de 4,75, représentant 4 volumes. Cette matière possède la même composition que le *perchlorure d'acétyle,* $Ac\ Cl_6$; mais il paraît que sa constitution devra plutôt être exprimée par la formule : $C_4\ H_4\ Cl_4 + Cl_2\ H_2$, à laquelle on est conduit par la décomposition particulière qu'elle éprouve par l'action de la potasse. En effet, lorsqu'on distille cette combinaison avec une solution alcoolique de potasse, elle se décompose en chlorure de potassium, eau et un nouveau liquide volatil qui bout à 30° et dont la composition s'exprime par la formule : $C_4\ H_4\ Cl_4$.

La densité de sa vapeur est de 3,34 = 4 volumes.

En exprimant la composition de cette substance par la formule $C_2\ H_2\ Cl_2$, celle-ci représenterait le radical de l'acide formique, combiné à 1 équivalent de chlore ; ce serait le *protochlorure de formyle.*

Enfin, en continuant l'action du chlore sur le corps précédent, on obtient, d'après REGNAULT, le composé $C_4\ H_4\ Cl_8$, ou plutôt $C_4\ H_2\ Cl_6,\ H_2\ Cl_2$, car la potasse le transforme en $C_4\ H_2\ Cl_6$ et chlorure de potassium. Le produit final de l'action du chlore sur le gaz oléfiant est le chlorure de carbone $C_4\ Cl_8$, qui, au moment de se dégager, s'unit à une nouvelle quantité de chlore et donne le sesquichlorure de FARADAY, $C_4\ Cl_{12}$.

Perchlorure d'acétyle.

Formule : $C_4\ H_6\ Cl_6 = Ac\ Cl_6$.

Un des produits de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle, découverts par REGNAULT, peut être considéré comme du perchlorure d'acétyle (Voir, p. 430, *corps chlorés dérivés du chlorure d'éthyle*).

Bromure d'acétyle.

Synonyme : *bromure d'aldéhydène.*

Formule : $C_4 H_6 Br_2 = Ac Br_2$ (REGNAULT).

La préparation de ce corps est la même que celle du chlorure d'acétyle ; on n'a qu'à remplacer le chlorhydrate de chlorure d'acétyle par la combinaison bromée correspondante.

Le bromure d'acétyle est également gazeux à la température ordinaire ; son odeur et ses propriétés sont analogues à celle du chlorure d'acétyle ; on peut le conserver à l'état liquide à une basse température.

Sa densité est de 3,691, représentant 4 volumes.

Chlorhydrate de chlorure d'acétyle.

Synonymes : *liqueur des Hollandais, huile du gaz oléfiant.*

Formule : $C_4 H_6 Cl_2, Cl_2 H_2 = Ac Cl_2, Cl_2 H_2$.

Découvert par DEIMANN, TROOSTWYK, LAUWERENBURGH et VROLICH.

La méthode ordinaire pour préparer ce corps, consiste à faire arriver dans un grand ballon de l'hydrure d'acétyle et du chlore gazeux et *humide*. D'après REGNAULT, le chlore *sec* et l'hydrure d'acétyle ne se combinent pas ensemble. On obtient ce composé d'une manière plus commode, en se servant de perchlorure d'antimoine, qu'on se procure en saturant par du chlore du beurre d'antimoine maintenu en fusion à une douce chaleur, et refroidi vers la fin de l'absorption. On fait arriver l'hydrure d'acétyle, privé d'acide sulfureux, dans le perchlorure d'antimoine, tant qu'il en est absorbé. En soumettant le nouveau produit à la distillation, on obtient du chlorhydrate de chlorure d'acétyle, que l'on recueille jusqu'à ce que le produit qui passe ne sépare plus de liquide éthéré, lorsqu'on y ajoute de l'eau. La combinaison obtenue d'après ces deux méthodes n'est pas pure ; pour l'avoir à cet état, on la distille avec de l'eau dans le bain-marie ; on la prive ensuite de l'eau qu'elle entraîne en la secouant avec de l'acide sulfurique concentré, et on distille de nouveau au bain-marie. On répète cette opération jusqu'à ce que l'acide sulfu-

rique qui reste dans le résidu ne noircisse plus, et qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique pendant la distillation.

On l'obtient enfin parfaitement pure en la lavant de nouveau avec de l'eau et l'abandonnant à elle-même sur du chlorure de calcium.

Le chlorhydrate de chlorure d'acétyle est un liquide incolore, très fluide; son odeur est agréable et éthérée, sa saveur douceâtre; il entre en ébullition à 82,4° C.; la densité de sa vapeur est de 3,4484; il n'est altéré ni par le simple contact de l'acide sulfurique, ni par la distillation sur l'hydrate de potasse, dans lequel il est insoluble. Il est inflammable et brûle avec une flamme claire et fuligineuse, verte sur les bords; il communique son odeur à l'eau sans s'y dissoudre sensiblement; il se dissout, au contraire, en toutes proportions, dans l'alcool et l'éther. Quand on l'évapore dans un courant de gaz ammoniac, il paraît qu'il se décompose en sel ammoniac, azote et un gaz inflammable qui n'a pas été étudié. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose peu à peu en chlorure de potassium et chlorure d'acétyle; chauffé avec du potassium, il dégage de l'hydrogène et du gaz chlorure d'acétyle. Il absorbe facilement le chlore en se colorant en jaune verdâtre et prenant une odeur suffocante; en exposant ce produit à l'action de la chaleur, on obtient de l'acide chlorhydrique et de nouveaux produits plus riches en chlore.

En le soumettant à l'action prolongée du chlore, à une température toujours croissante, on obtient un produit qui par la distillation fournit d'abord le même corps inaltéré; à 115°, il distille du *chlorhydrate de chlorure de formyle :*

$$2\ C_2\ H_2\ Cl_2,\ Cl_2\ H_2,$$

et à 135°, on obtient un corps dont la composition s'exprime par la formule :

$$C_4\ H_4\ Cl_8,$$

et qu'on peut ainsi considérer comme un *deutochlorure de formyle* $C_2\ H_2,\ 2\ Cl$. Cette dernière combinaison se convertit en sesquichlorure de carbone, lorsqu'on continue de faire agir le chlore et qu'on expose le mélange à la lumière diffuse, ou mieux

encore à la lumière directe du soleil. Cette transformation provient de ce que les liqueurs moins riches en chlore, passent à l'état de deutochlorure de formyle, dans lequel l'hydrogène finit par être complétement éliminé et remplacé par ses équivalents de chlore : $C_2\ H_2\ Cl_4$, donne avec 4 Cl, 1 atome de sesquichlorure de carbone $C_2\ Cl_6$ et 1 équivalent d'acide chlorhydrique $Cl_2\ H_2$.

Dans la formation du chlorhydrate de chlorure d'acétyle, il se produit toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique, qui provient de ce que l'hydrure d'acétyle, que l'on obtient en chauffant de l'alcool avec un excès d'acide sulfurique, entraîne constamment de l'oxide de carbone qui donne naissance à de l'acide chloroxicarbonique, lequel à son tour se décompose en présence de l'eau en acide carbonique et acide chlorhydrique. La production de l'acide chlorhydrique, dans cette opération, est indépendante de la méthode que l'on emploie pour se procurer le chlorhydrate de chlorure d'acétyle, soit qu'on le prépare directement par la réunion des deux gaz, soit qu'on l'obtienne au moyen du perchlorure d'antimoine.

La formation postérieure d'acide chlorhydrique s'explique facilement par la naissance simultanée des produits que nous venons de décrire, qui sont plus riches en chlore et qui renferment moins d'hydrogène que le chlorhydrate de chlorure d'acétyle. Quand l'hydrure d'acétyle entraîne de la vapeur d'éther et de la vapeur d'alcool, la formation de l'oxichlorure d'acétyle de MALAGUTI est inévitable; on détruit ce dernier corps en distillant le tout avec de l'eau, et on obtient alors de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique et de l'éther acétique.

D'ARCET a décrit sous le nom de *chloréthéral* un produit engendré par la réaction du chlore sur l'hydrure d'acétyle mélangé de vapeur d'alcool et d'éther (voir plus haut, p. 426 : *Action du chlore sur l'oxide d'éthyle*). On l'obtient en rectifiant l'huile brute plusieurs fois de suite sans y ajouter de l'eau. Ce produit distille, à l'état de pureté, quand la température dans la cornue est arrivée à 180°. C'est un liquide incolore assez fluide, d'une odeur douceâtre particulière, mais très différente de celle du chlorhydrate de chlorure d'acétyle. Il est inflammable et brûle avec une flamme verte lumineuse; l'eau, les alcalis et l'acide sul-

furique le décomposent. Ce corps mérite une étude plus approfondie ; il a été analysé par D'ARCET qui lui assigne la formule :

$$C_4\,H_8\,O\,Cl_2.$$

d'où on peut le considérer comme composé de :

1 at. d'hydrate d'ox. d'acétyle	$C_4\,H_6\,O + H_2\,O$
1 at. de chlorhy. de chl. d'acét.	$C_4\,H_6\,Cl_2 + H_2\,Cl_2$
	$C_8\,H_{16}\,O_2\,Cl_4 = 2\,(C_4\,H_8\,O\,Cl_2)$
ou bien de 1 at. d'oxichl. d'acét.	$C_4\,H_6\,O + Cl_4$
et de 1 at. d'oxide d'éthyle	$C_4\,H_{10}\,O$
	$C_8\,H_{16}\,O_2\,Cl_4 = 2\,(C_4\,H_8\,O\,Cl_2).$

Bromhydrate de bromure d'acétyle.

Formule : $C_4\,H_6\,Br_2,\ Br_2\,H_2 = Ac\,Br_2,\ Br_2\,H_2.$

Cette combinaison, découverte par SÉRULLAS, s'obtient en faisant passer de l'hydrure d'acétyle dans du brome, tant que celui-ci en absorbe. Les produits sont analogues à ceux qui se forment dans la préparation du corps chloré correspondant ; on purifie également le bromhydrate de la même manière que celui-ci.

Le bromhydrate de bromure d'acétyle est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable et d'une saveur fraîche et douceâtre. Sa densité est de 2,164 à 21° C. ; il entre en ébullition à 129,5° et se prend à 17° en une masse cristalline analogue au camphre. Ses propriétés chimiques sont tout à fait les mêmes que celles du chlorhydrate de chlorure d'acétyle, seulement il ne se transforme pas en bromure de carbone par l'action prolongée d'un excès de brome.

Iodhydrate d'iodure d'acétyle.

Formule : $C_4\,H_6\,J_2,\ J_2\,H_2 = Ac\,J_2,\ J_2\,H_2.$

Nous sommes incertains si cette formule exprime la véritable constitution de ce corps, qui diffère par ses propriétés des autres combinaisons correspondantes ; peut-être l'iode, en raison de sa faible affinité pour l'hydrogène, se comporte-t-elle avec l'hydrure

d'acétyle comme avec l'ammoniaque, avec laquelle il se combine sans former d'acide iodhydrique. D'après cela, la composition de ce corps s'exprimerait par la formule :

$$Ac\,H_2 + 2\,J_2.$$

La meilleure manière d'obtenir cette combinaison consiste, d'après REGNAULT, à chauffer de l'iode à 50° ou 60° dans un vase convenable et à y introduire ensuite de l'hydrure d'acétyle pur, jusqu'à ce que tout l'iode soit transformé en un corps pulvérulent jaune ou blanc. On enlève l'excès d'iode en lavant la masse avec une solution de potasse caustique.

A l'état pur, cette combinaison est incolore, d'une odeur éthérée pénétrante, et plus pesante que l'acide sulfurique concentré. Elle fond à 78°, et se prend, par le refroidissement, en une masse jaunâtre composée d'aiguilles. Chauffée dans l'air ou dans le vide elle se décompose, en abandonnant de l'iode ; dans un courant d'hydrure d'acétyle on peut la sublimer sans altération, en aiguilles blanches. Quand on la conserve, elle se décompose à la longue en jaunissant. Elle s'enflamme difficilement, est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré n'exerce aucune action à froid ; à chaud, il la décompose. Le chlore et le brome la convertissent en chlorure ou bromure d'iode, et combinaisons correspondantes du chlore ou du brome avec l'hydrure d'acétyle.

Une solution concentrée de potasse caustique la décompose par la chaleur.

Quand on la chauffe avec de l'hydrate de potasse et de l'alcool, il y a dégagement d'hydrure d'acétyle et formation d'iodure de potassium et d'autres produits non étudiés.

Action de l'acide sulfurique anhydre sur l'hydrure d'acétyle.

Acide sulfacétylique. — Cet acide a été découvert par REGNAULT.

Formule : $C_4\,H_8, 2\,S\,O_3 = Ac\,H_2, 2\,S\,O_3 = Ac_2\,S_2\,O_5 + aq.$

L'acide sulfurique anhydre absorbe l'hydrure d'acétyle avec une grande avidité, en produisant un fort dégagement de chaleur et sans noircir; il perd alors la propriété de fumer à l'air, et se convertit en un corps cristallin composé de longues aiguilles blanches, qui fondent à 80° et se subliment.

Quand on dissout ce composé dans l'eau, il se combine avec 2 atomes de cette dernière, en passant à l'état d'hydrate d'acide iséthionique:

$$C_4\,H_{10}\,O_2,\,S_2\,O_5.$$

L'acide sulfacétylique absorbe l'ammoniaque gazeuse avec une grande avidité; la combinaison s'enflamme à une douce chaleur avec une faible explosion, en se transformant en une masse noire.

Action du deutochlorure de platine sur l'alcool.

Chloroplatinate de chlorure d'acétyle. — Formule : $C_4\,H_6\,Pt_2\,Cl_4 = Ac\,Pt,\,Pt\,Cl_4 = Ac\,Cl_2,\,Cl_2\,Pt_2$.

La découverte de ce corps est due à BERZÉLIUS. ZEISE l'a étudié de plus près et en a fait connaître les propriétés.

Il prend naissance par l'action du deutochlorure de platine sur l'alcool; en même temps il y a formation d'aldéhyde, c'est-à-dire d'hydrate d'oxide d'acétyle et de chlorure d'éthyle. La production de ce composé s'explique sans difficulté, quand on se rappelle le grand nombre de décompositions par lesquelles l'oxide d'éthyle et l'hydrate d'oxide d'éthyle se convertissent en hydrure d'acétyle et d'autres produits. Il est donc très probable que le deutochlorure de platine convertit l'alcool en eau et hydrure d'acétyle, et que ce dernier se décompose lui-même par l'action du deutochlorure de platine en chloroplatinate de chlorure d'acétyle, acide chlorhydrique et chlore libre. L'acide chlorhydrique naissant en contact avec l'alcool libre, produit du chlorure d'éthyle, tandis que le chlore libre donne avec le même corps de l'hydrate d'oxide d'acétyle.

On peut supposer que 3 atomes d'oxide d'éthyle de l'alcool se décomposent par l'action de 4 atomes de deutochlorure de platine en 1 atome d'hydrate d'oxide d'acétyle, 1 atome d'eau, 2 ato-

mes de chloroplatinate de chlorure d'acétyle et 4 équivalents d'acide chlorhydrique, comme l'indique l'équation suivante :

$$3\,(C_4\,H_{10}\,O) + 4\,Pt\,Cl_4 = C_4\,H_6\,O,\,aq. + H_2\,O + 2\,(C_4\,H_6\,Cl_2 + Pt_2\,Cl_2) + 4\,H_2\,Cl_2.$$

Nous avons vu plus haut que le perchlorure d'antimoine absorbe l'hydrure d'acétyle facilement et en grande quantité, et que la nouvelle combinaison se décompose par la distillation, en chlorure d'antimoine qui constitue le résidu, et chlorhydrate de chlorure d'acétyle qui passe. En remplaçant dans la pensée l'acide chlorhydrique du second produit par une combinaison de platine et de chlore formée du même nombre d'atomes, nous aurons deux combinaisons correspondantes :

$Ac\,Cl_2 + Cl_2\,H_2$ chlorhydrate de chlorure d'acétyle.
$Ac\,Cl_2 + Cl_2\,Pt_2$ chloroplatinate de chlorure d'acétyle.

Si l'on se rappelle que l'acide sulfurique anhydre forme d'une manière directe, avec l'hydrure d'acétyle, le même corps qu'il produit en agissant sur l'éther, on saisira sans inconvénient le rôle que joue le deutochlorure de platine en agissant sur l'alcool.

Zeise, à qui nous devons l'analyse de ce composé, l'envisage comme une combinaison d'hydrure d'acétyle avec du protochlorure de platine $Ac\,H_2,\ 2\,Pt\,Cl_2$; on en expliquerait la formation dans ce cas, en supposant qu'en présence de 2 atomes de deutochlorure de platine, 2 atomes d'oxide d'éthyle de l'alcool se décomposent en 1 atome de chloroplatinate d'hydrure d'acétyle $C_4\,H_8\,Pt_2\,Cl_4$, 1 atome d'hydrate d'oxide d'acétyle et 2 équivalents d'acide chlorhydrique :

$$2\,C_4\,H_{10}\,O + 2\,Pt\,Cl_4 = C_4\,H_8,\,Pt_2\,Cl_4 + C_4\,H_6\,O,\,aq. + 2\,H_2\,Cl_2.$$

Selon Malaguti, cette combinaison renferme de l'oxide d'acétyle en combinaison avec du protochlorure de platine :

$$Ac\,O + Pt_2\,Cl_4.$$

D'après cela, 2 atomes de deutochlorure de platine se décomposeraient en présence de 1 atome d'oxide d'éthyle, en 2 équiva-

lents d'acide chlorhydrique et 1 équivalent de chloroplatinate d'oxide d'acétyle :

$$C_4\ H_{10}\ O + 2\ Pt\ Cl_4 = C_4\ H_6\ O,\ Pt_2\ Cl_4 + 2\ H_2\ Cl_2.$$

Mais il paraît, d'après les dernières analyses que ZEISE a publiées, que cette combinaison est entièrement dépourvue d'oxigène, ainsi que les autres combinaisons doubles que ce corps peut former avec certains chlorures métalliques.

On obtient le chloroplatinate de chlorure d'acétyle à l'état de pureté, en dissolvant dans un peu d'eau la combinaison qu'il forme avec le chlorure d'ammonium ou le chlorure de potassium, et versant du deutochlorure de platine dans la dissolution, tant qu'il se précipite du chlorure double de platine et d'ammonium, ou du chlorure double de platine et de potassium ; la liqueur jaune qui surnage le précipité doit être évaporée dans le vide sec et à l'abri de la lumière. On obtient ainsi une masse d'apparence gommeuse jaune de miel, qui noircit à la lumière. Elle n'attire pas l'humidité de l'air et se décompose par la chaleur en acide chlorhydrique et gaz inflammable, en laissant un résidu de platine, mêlé de charbon. Cette combinaison se dissout lentement dans l'eau et l'alcool ; les dissolutions possèdent une réaction acide. La dissolution aqueuse se décompose d'elle-même quand on la conserve, et cela d'autant plus rapidement qu'on porte la liqueur à l'ébullition ; il se forme alors un précipité noir et de l'acide chlorhydrique est mis en liberté, tandis qu'il se dégage un gaz inflammable. On peut empêcher ou du moins retarder la décomposition de ce corps, en y ajoutant des acides minéraux libres.

La solution alcoolique de deutochlorure de platine renferme toujours une certaine quantité de cette combinaison ; elle se décompose d'elle-même à la longue, en platine métallique, aldéhyde, acide acétique et éther chlorhydrique (ETTLING).

Lorsqu'on sèche sur du verre ou de la porcelaine une couche légère de la solution alcoolique récemment préparée, elle laisse, après la calcination, un résidu miroitant de platine métallique, qui adhère fortement au verre.

Lorsqu'on fait digérer le chloroplatinate de chlorure d'acétyle en dissolution avec de l'hydrate de magnésie, il se forme du chlo-

rure de magnésium qui se dissout et un précipité mucilagineux, brun verdâtre, qui noircit peu à peu et devient plus dense. En dissolvant l'excès de magnésie par de l'acide nitrique étendu, il reste une poudre noire, qui, chauffée à l'état sec, brûle avec explosion, en laissant un résidu de platine métallique. Ce corps peut être une combinaison d'acétyle avec 2 atomes de protoxide de platine, ou bien une combinaison de platine et d'acétyle avec du deutoxide de platine. Le même corps paraît se former quand on fait digérer du deutochlorure de platine dans l'alcool ; il s'y précipite en flocons noirs ou bruns et contient peut-être un peu plus de platine ; il se présente sous la forme d'une poudre grenue, noire et pesante, qui détonne, comme la précédente, quand on la chauffe à l'état sec ; elle possède, en outre, à un haut degré la propriété d'absorber de l'oxigène et d'autres gaz et de transformer l'alcool en acide acétique.

Chloroplatinate de chlorure d'acétyle et de potassium. — Formule : $Ac\, Pt_2\, Cl_4, K\, Cl_2 = (Ac\, Cl_2, Pt_2\, Cl_2 + K\, Cl_2)$.

La découverte de ce composé est due à Berzélius.

Pour le préparer, on dissout dans l'alcool du deutochlorure de platine pur ne contenant pas d'acide nitrique libre ; après avoir ajouté à cette dissolution une petite quantité d'acide chlorhydrique et une quantité de chlorure de potassium égale au huitième du poids du deutochlorure de platine employé, on fait digérer le tout, pendant plusieurs heures, à la température de l'eau bouillante. On enlève l'excès d'alcool par la distillation, et l'on sature le résidu par du carbonate de potasse. En évaporant à une douce chaleur, on obtient la combinaison en question sous forme cristalline ; on la purifie par de nouvelles cristallisations.

Cette combinaison cristallise en prismes demi-transparents, réguliers, jaune citron ; à 100°, ils abandonnent 4,625 pour cent d'eau de cristallisation en devenant opaques ; ils sont solubles dans 5 parties d'eau chaude, moins solubles à froid ; ils se dissolvent aussi dans l'alcool ; la dissolution a une saveur métallique astringente, rougit le tournesol et se décompose à 90° en platine métallique et acide chlorhydrique qui préserve le sel inaltéré d'une décomposition ultérieure. Quand on chauffe ce sel, à l'état sec, à la flamme d'une lampe à esprit de vin, il prend feu, brûle avec

étincelles et laisse un résidu de platine. A la lumière directe du soleil, il devient d'abord vert, puis noir.

Il se décompose quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène ou de chlore sec. Dans ce dernier cas, il y a formation de sesquichlorure de carbone $C_2\, Cl_6$.

Sa dissolution mélangée avec du nitrate d'argent, produit un précipité blanc contenant du platine, de l'argent et du chlore. Quand on chauffe alors le liquide, contenant du nitrate d'argent en excès, on obtient un nouveau précipité en tout semblable au premier.

Le chlorure de sodium et le chlorure d'ammonium forment, avec le chloroplatinate de chlorure d'acétyle des combinaisons doubles, qui correspondent, pour la composition, au sel de potassium.

Chloroplatinate de chlorure d'acétyle ammoniacal. — Formule : $Ac\, Pt_2\, Cl_4 + N_2\, H_6$.

Les dissolutions des combinaisons doubles que nous venons de décrire, produisent avec l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque un précipité jaune citron, qui présente la composition indiquée. Il est peu soluble dans l'eau froide et sa dissolution ne peut pas être évaporée sans éprouver de décomposition; il se dissout dans l'alcool et s'obtient de nouveau et sans altération, quand on a chassé tout l'alcool par l'évaporation. La chaleur et la lumière solaire le décomposent; traité par la potasse, il dégage de l'ammoniaque.

PRODUITS DE L'ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE ACÉTIQUE ET LES ACÉTATES.

Acétone.

Synonymes : *esprit pyroacétique, esprit pyroligneux, alcool mésitique, bihydrate de mésitylène.*

Formule empirique : $C_3\, H_6\, O$.

D'après les analyses de Dumas et de J. L., il renferme :

3 atomes de carbone	= 229,305	—	62,52
6 atomes d'hydrogène	= 37,438	—	10,27
1 atome d'oxigène	= 100,000	—	27,21
1 atome d'acétone	= 366,743	—	100,00

Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'acide acétique concentré à travers un tube de porcelaine ou de fer, chauffé au rouge obscur, ils se décomposent complétement, sans dépôt de charbon, en un liquide volatil et inflammable (acétone), et différents gaz formés d'un mélange d'oxide de carbone, d'acide carbonique et de carbure d'hydrogène. Si la température dépasse celle du rouge obscur, l'acide acétique se décompose en huile empyreumatique brune, gaz inflammables et dépôt de charbon.

En soumettant à la distillation sèche un acétate à base métallique, possédant la propriété de retenir l'acide carbonique à la chaleur rouge, tel que l'acétate de potasse, de soude, de baryte, etc. il reste dans la cornue un carbonate, tandis qu'il passe de l'acétone. Quand on emploie des sels dont la base abandonne l'acide carbonique à la chaleur rouge, comme l'acétate de manganèse, celui de magnésie, etc., la formation de l'acétone est accompagnée d'un dégagement continuel d'acide carbonique. Lorsque la base du sel est facile à réduire, comme cela a lieu pour l'acétate de cuivre, d'argent, etc., on obtient, par la distillation, de l'hydrate d'acide acétique, de l'oxide de carbone, de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acétone; le résidu renferme un mélange de métal et de charbon très divisé. L'acétate neutre de plomb maintenu en fusion à 180°, se prend bientôt après en une masse blanche cristalline et boursoufflée, composée d'acétate de plomb sesquibasique, tandis que $^1/_3$ de l'acide acétique s'échappe à l'état d'acide carbonique et d'acétone.

Dans la préparation de l'acétone, Zeise se servit avec avantage d'un mélange de deux parties d'acétate de plomb cristallisé et d'une partie de chaux caustique.

Si l'on ajoute à la formule de l'acétone les éléments de 1 atome d'acide carbonique, on aura les éléments de 1 équivalent d'acide acétique anhydre, ce qui explique suffisamment la formation de l'acétone; en effet :

$$C_3\,H_6\,O + C\,O_2 = C_4\,H_6\,O_3.$$

L'acétone se produit en outre par la distillation sèche du sucre, de l'acide citrique, de l'acide tartrique, etc.

Pour l'avoir à l'état pur, on rectifie sur la chaux vive le liquide

qu'on obtient, en faisant passer des vapeurs d'acide acétique à travers un tube chauffé au rouge obscur, ou par la distillation d'un acétate à base alcaline. Il faut recommencer la rectification jusqu'à ce que le point d'ébullition du liquide distillé reste constant.

L'acétone est un liquide limpide et transparent; il possède une odeur particulière pénétrante et un peu empyreumatique. Sa pesanteur spécifique est de 0,7921; son point d'ébullition est à 55,6° C.; la densité de sa vapeur est, d'après DUMAS, égale à 2,022; il a une saveur mordicante analogue à celle de la menthe poivrée; il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. L'acétone se sépare de l'eau avec laquelle il est mélangé quand on y ajoute de la potasse caustique, du chlorure de calcium ou d'autres sels qui ne se dissolvent pas dans l'acétone.

Quand l'acétone est en quantité suffisante, il précipite le chlorure de calcium de sa dissolution alcoolique sous forme cristalline.

En contact avec des alcalis caustiques et l'air, ce corps absorbe rapidement l'oxigène et produit différents composés qui n'ont pas été étudiés; l'un d'eux est brun et résineux. Chauffé avec de l'hypochlorite de chaux, il se décompose en acide carbonique et perchlorure de formyle. Le chlore et l'acide sulfurique concentré lui font aussi éprouver une décomposition.

L'acétone est très inflammable et brûle avec une flamme lumineuse.

Quand on le prépare par la distillation sèche des acétates, on obtient entre autres produits secondaires un corps oléagineux, qui reste dans l'appareil dans lequel on rectifie l'acétone. KANE l'a analysé et lui a donné le nom peu convenable de *dumasine*. L'odeur de cette huile empyreumatique est désagréable; sa saveur est brûlante; elle entre en ébullition à 120°. Quand elle est impure, elle est brune; à l'état de pureté, elle est incolore; sa composition s'exprime par la formule $C_{10}\ H_{16}\ O$; la densité de sa vapeur est de 5,204, correspondant par conséquent à 2 volumes.

On ne s'est pas encore fait une idée claire de la véritable constitution de l'acétone. Il renferme les éléments de 1 atome de carbonate d'oxide d'éthyle et ceux de 1 atome d'hydrure d'acétyle :

$$C\ O_2,\ C_4\ H_{10}\ O + C_4\ H_8 = C_9\ H_{18}\ O_3 = 3\ C_3\ H_6\ O;$$

ou bien ceux de 1 atome d'acétate d'oxide d'éthyle, plus 1 atome d'hydrure d'acétyle :

$$C_4 H_6 O_3, C_4 H_{10} O + C_4 H_8 = C_{12} H_{24} O_4 = 4 C_3 H_6 O.$$

D'après Kane, l'acétone serait une espèce d'alcool, c'est-à-dire l'hydrate d'un oxide organique, dont la composition s'exprimerait par :

$$C_6 H_{10} O + H_2 O.$$

En distillant un mélange d'acétone et d'acide sulfurique fumant, Kane obtint, outre un grand nombre de corps tels que l'acide acétique, l'acide sulfureux, etc., un corps particulier, dont la composition s'exprime par $C_6 H_8$ (ou plutôt par $C_{12} H_{18}$, si l'on calcule d'une manière plus exacte les résultats de son analyse). Il désigne ce corps par *mésitylène*. Quand on traite cet hydrogène carboné par le perchlorure de phosphore, on obtient une combinaison nouvelle $C_6 H_{10} Cl_2$, *chlorure de mésitylène*, qui se décompose par l'action de la potasse caustique en chlorure de potassium et un nouveau corps $C_6 H_{10} O$, qu'il appelle *oxide de mésitylène*. D'après lui, ce corps est à l'acétone ce que l'éther est à l'alcool, en ce sens qu'il renferme les éléments de l'acétone, moins 1 atome d'eau. En saturant un mélange d'acétone et d'acide sulfurique fumant par de la chaux, il obtint des sels particuliers qui renferment les éléments de l'acide sulfurique et de l'oxide de mésitylène.

La théorie à laquelle Kane rattache ces faits, ne paraît pas être en parfait accord avec la véritable constitution de l'acétone.

La constitution de l'alcool, comme l'hydrate d'un oxide organique possédant la propriété de saturer les acides et de former des combinaisons salines, telle que nous l'avons admise, se fonde sur ce que les sels à base d'oxide d'éthyle sont décomposés par des bases plus puissantes qui s'emparent de l'acide, tandis que l'éther, devenu libre, se combine à 1 atome d'eau pour régénérer l'alcool. La préexistence de l'eau dans l'alcool n'est donc pas une hypothèse ; mais jusqu'à présent on n'est pas parvenu à reproduire de l'acétone avec une seule des combinaisons décrites par Kane. Nous envisageons l'éther comme une base, parce qu'il remplace les oxides métalliques par poids atomiques égaux, et qu'il donne naissance à des sels doubles, dans lesquels

1 atome de l'acide est neutralisé par 1 atome d'oxide d'éthyle, et l'autre atome par 1 atome d'oxide métallique.

Ni l'acétone, ni l'oxide de mésitylène ne forment des combinaisons de cette nature. L'acide sulfurique conserve toute sa capacité de saturation dans la combinaison qu'il forme avec l'oxide de mésitylène; l'oxide de mésitylène ne peut donc pas être considéré comme base dans ces combinaisons; il s'y trouve combiné dans le même état que l'acide benzoïque l'est dans l'acide hyposulfobenzoïque.

Frémy a désigné par *métacétone* un corps particulier, qui possède la même composition que l'oxide de mésitylène, mais qui en diffère essentiellement par ses propriétés. Jusqu'à présent on n'a aucune donnée exacte sur les caractères qui rattachent ces deux corps à l'acétone, sous le point de vue chimique.

Nous sommes obligés de donner ici un résumé des combinaisons d'acétone que Kane a découvertes, sans pour cela partager l'opinion qui a dirigé ce chimiste dans leur dénomination.

Mésitylène.

Formule : $C_6 H_8$ (Kane, Plantamour).

Pour le préparer, on distille l'acétone avec $^1/_2$ volume d'acide sulfurique fumant. Sur le produit de la distillation nage une huile jaunâtre qu'on rectifie après l'avoir lavée avec de l'eau; les premières portions que l'on obtient renferment un peu d'acétone, dont on les débarrasse en les distillant au bain-marie. La nouvelle combinaison distille à l'état pur à 135,5°, qui est le point d'ébullition du mésitylène; plus tard, il passe une matière qui lui ressemble beaucoup, mais dont le point d'ébullition est plus élevé.

Le mésitylène est un liquide oléagineux et incolore; il possède une odeur faible, rappelant celle de l'ail; il est plus léger que l'eau, inflammable et brûle avec une flamme blanche fuligineuse; les alcalis n'exercent aucune action sur lui; l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le chlore se comportent avec lui comme avec la benzole. D'après sa formule, il renferme les éléments de 2 atomes d'acétone moins 2 atomes d'eau, ce qui en explique la formation; en effet :

$$2\,(C_3\,H_6\,O) - 2\,H_2\,O = C_6\,H_8.$$

Dans trois analyses, KANE obtint en moyenne :

carbone	89,602
hydrogène	10,410

D'après la formule $C_6\ H_8$, on arrive aux nombre suivants :

carbone	90,19
hydrogène	9,81

Parmi les produits de la décomposition de l'acétone par l'acide sulfurique, on observe l'acide sulfureux, l'acide acétique, et dans le vase distillatoire une matière noire d'un aspect résineux.

Oxide de mésityle.

Synonymes : *hydrate de mésitylène, oxide de mésitylène.*

Formule : $C_6\ H_{10}\ O$ (KANE).

On l'obtient en ajoutant de la potasse caustique à une dissolution alcoolique de chlorure de mésitylène, jusqu'à ce que le mélange soit sensiblement alcalin ; on y verse ensuite huit à neuf fois son volume d'eau. Après avoir décanté le liquide oléagineux qui se sépare, on le purifie en le mettant en contact avec du chlorure de calcium et le soumettant à une nouvelle distillation. C'est un liquide incolore et limpide, qui possède une odeur analogue à celle de la menthe poivrée ; il entre en ébullition à 120°, s'enflamme facilement et brûle avec une flamme fuligineuse très brillante.

Chlorure de mésityle.

Synonymes : *chlorhydrate de mésitylène, chlorure de mésitylène.*

Formule : $C_6\ H_{10}\ Cl_2$ (KANE).

On ne peut pas le préparer en faisant agir directement l'acide chlorhydrique sur l'acétone ou sur la combinaison précédente. Lorsqu'on sature l'acétone par du gaz chlorhydrique, on obtient un liquide pesant très foncé qui se décompose par le contact de l'eau et par la distillation, en acétone et d'autres produits.

Pour l'obtenir, on ajoute 2 parties de perchlorure de phos-

phore par petites portions à 1 partie d'acétone, en ayant soin d'entourer ce dernier d'eau froide; le chlorure de mésitylène se sépare de la liqueur, quand on la mélange avec 3 à 4 parties d'eau. C'est un liquide oléagineux plus pesant que l'eau. L'action de la chaleur le convertit en acide chlorhydrique et mésitylène. Le chlore ne peut donc être remplacé dans cette combinaison par de l'oxigène. Une seule analyse, d'entre plusieurs autres, a fourni un résultat d'accord avec la théorie, la voici :

carbone	47,27
hydrogène	6,76
chlore	45,88

Iodure de mésityle.

Synonymes : *iodhydrate de mésitylène, iodure de mésitylène.*

On peut l'obtenir au moyen d'un mélange d'iode, de phosphore et d'acétone, mais ce procédé ne le donne jamais à l'état de pureté. Lorsqu'on distille un tel mélange, il passe de l'acide iodhydrique et un liquide oléagineux, pesant et qui est coloré en brun foncé par un excès d'iode; son odeur est analogue à celle de l'iodure d'éthyle. Si on le traite par de la potasse caustique étendue, il se décolore, mais il reprend bientôt sa couleur quand on l'expose à l'action de l'air. La chaleur le décompose de la même manière que le chlorure de mésitylène.

Le résidu de la distillation renferme de l'acide hypophospho-mésityleux et un autre corps iodé, de couleur jaune, qui se dépose en paillettes brillantes; KANE a appelé ce dernier *iodure de ptéléyle* (Voir plus bas).

Chloroplatinate d'oxide de mésityle.

Formule : $C_6\,H_{10}\,O,\,Pt\,Cl_2$ (ZEISE).

ZEISE a appelé cette combinaison *metacechlorplatin.*

On peut désigner sous ce nom un corps que ZEISE découvrit dans la réaction du deutochlorure de platine sur l'acétone. En distillant une dissolution de 1 proportion de deutochlorure de platine avec 2 $^1/_2$ proportions d'acétone, on obtient de l'acide chlorhydrique et un corps éthéré, qui passent dans le récipient,

tandis qu'il reste dans la cornue un résidu acide et brun formant la nouvelle combinaison, souillée de produits résineux. Pour l'obtenir pure, on lave plusieurs fois le résidu avec de l'eau; il reste alors un corps brun résineux que Zeise a appelé *résine de platine* (platinharz).

La dissolution aqueuse, provenant des eaux de lavage, se trouble peu à peu et finit par déposer de petits cristaux jaunes de la combinaison en question; en évaporant l'eau mère dans le vide sec, on en retire une nouvelle portion. Pour l'obtenir parfaitement pure et débarrassée des matières brunes colorantes, qui l'accompagnent, on la fait cristalliser dans de l'acétone acidulé par un peu d'acide chlorhydrique, et ensuite dans l'acétone pur.

Cette combinaison est jaune de soufre et se présente en petits cristaux indéterminés; elle est presque sans odeur et ne perd de son poids ni dans le vide, ni quand on la chauffe jusqu'à 100°. Chauffée au contact de l'air, elle brûle avec une flamme verte et laisse un résidu de platine d'un blanc argentin. Soumise à la distillation, dans une cornue, elle produit de l'acide chlorhydrique et une vapeur douée d'une odeur particulière, qui se condense en gouttes oléagineuses; le résidu est du platine mélangé de charbon.

Elle est peu soluble dans l'eau; sa dissolution se décompose par l'ébullition; elle est également peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. L'acide chlorhydrique bouillant la dissout sans l'altérer; la dissolution dans la potasse caustique est colorée en brun; celle dans le chlorure de potassium ou de sodium est jaune.

Quand on soumet à la distillation l'eau mère dans laquelle se sont déposés les cristaux de chloroplatinate d'oxide de mésityle, elle se trouble, il y a un dégagement de gaz, et la liqueur se décolore, en précipitant une poudre noire, floconneuse, qui se décompose avec explosion et production de lumière, quand on la chauffe. Zeise lui a donné le nom de *pyracechlorplatin.*

La *résine de platine* dont nous avons parlé plus haut, est friable comme la résine ordinaire; elle a une cassure vitreuse, et s'amollit par la chaleur; elle brûle avec flamme en laissant un résidu de platine. Elle est soluble sans résidu dans la potasse caustique et l'acétone; l'éther et l'alcool ne la dissolvent pas complétement.

Action de l'acide sulfurique sur l'acétone.

Acide sulfomésitylique. — Quand on mélange de l'acétone avec 2 parties d'acide sulfurique fumant, il y a une forte production de chaleur et dégagement de gaz acide sulfureux; en ajoutant de l'eau et neutralisant par de la baryte ou de la chaux, on obtient un précipité de sulfate de baryte ou de chaux et un sel soluble de baryte ou de chaux.

Le sel de chaux cristallise difficilement, il est déliquescent; quand on le chauffe, il prend feu et laisse un résidu de sulfate de chaux, possédant une légère réaction alcaline. Sa composition s'exprime par la formule :

$$S\,O_3,\ C_3\,H_6\,O,\ Ca\,O.$$

Le sel de baryte cristallise en tables, qui possèdent l'éclat de la nacre de perle; il devient brun par la chaleur et laisse après la calcination un résidu de sulfate de baryte. Sa formule se représente par :

$$S\,O_3,\ C_3\,H_6\,O,\ Ba\,O.$$

Le sel de chaux perd $^1/_2$ atome d'eau par la chaleur.

Lorsqu'on fait un mélange de 2 volumes d'acétone et de 1 volume d'acide sulfurique, et qu'on neutralise par de la chaux la liqueur étendue d'eau, on obtient un nouveau sel de chaux analogue au précédent, avec la différence néanmoins, qu'il renferme, à l'état cristallisé, deux fois autant d'acétone pour la même quantité d'acide sulfurique et de chaux :

$$S\,O_3,\ C_6\,H_{12}\,O_2,\ Ca\,O.$$

L'acide de ces sels n'a pas pu être isolé; en séparant la base de l'acide, on obtient une liqueur qui devient noire par l'évaporation, et qui renferme alors de l'acide sulfurique libre et répand l'odeur d'acide sulfureux et d'oxide de mésityle.

Action de l'acide nitrique sur l'acétone.

En préparant de l'acétone, au moyen de l'acétate de chaux,

Laurent recueillit à part les dernières portions, dont le point d'ébullition était plus élevé que celui de l'acétone pure. Il soumit celles-ci à la distillation, à une chaleur très modérée, après y avoir ajouté un volume d'acide nitrique de concentration inconnue; il obtint ainsi dans le récipient deux liquides, dont l'un renfermait de l'acide hydrocyanique; l'autre se présentait sous la forme d'une huile limpide, d'une odeur aromatique, bouillant entre 80 et 100°, et donnant par l'analyse, 66,43 de carbone, 10,84 d'hydrogène et 22,73 d'oxigène. Ce dernier produit est décomposé par le chlore, en donnant de l'acide hydrochlorique et un nouveau corps huileux. On est à peu près certain que personne, excepté M. Laurent, ne réussira à reproduire ces matières, dont l'une a été soumise à l'analyse, quoique son point d'ébullition variât entre 80 et 100°.

Lorsque, d'après Kane, on mélange de l'acide nitrique concentré avec 2 fois son volume d'acétone, il y a production de chaleur très forte et décomposition extrêmement vive; en refroidissant le vase, et ajoutant de l'eau, lorsque toute action a cessé, on obtient un liquide d'un jaune pâle, qui se sépare du reste du mélange. Il est formé de deux matières différentes. L'une d'elles est très fluide, l'autre est d'une consistance visqueuse. Si l'action de l'acide nitrique est très énergique, c'est le second produit qui prédomine; Kane le désigne sous le nom d'*aldéhyde mésitique*. L'autre produit se forme en plus grande proportion, si l'action est moins violente; il a été appelé *nitrite d'oxide de ptéléyle*. Les analyses de Kane n'ont point éclairci d'une manière satisfaisante la formation de ces produits.

Nitrite d'oxide de ptéléyle. — Formule, d'après Kane :

$$C_6\ H_6\ O, N_2\ O_3.$$

Le nitrite d'oxide de ptéléyle est plus pesant que l'eau, et en est décomposé; les alcalis le dissolvent en se colorant en brun; le papier imprégné de cette substance brûle comme de l'amadou quand on l'allume. Chauffé dans la flamme d'une lampe à esprit de vin, il se décompose avec une violente explosion; il supporte une chaleur de 100° sans s'évaporer, mais on ne peut pas le distiller à une température plus élevée sans le décomposer.

Aldéhyde mésitique. — Formule : $C_6 H_8 O_2$ (KANE).

On le prépare en faisant bouillir du mésitylène dans de l'acide nitrique et continuant l'ébullition tant que l'on aperçoit une réaction. C'est un liquide visqueux, jaune, rougeâtre et pesant; il possède une odeur douceâtre mais pénétrante; il est peu soluble dans l'eau, et bien soluble dans les alcalis, auxquels ils communique une couleur brun jaunâtre. Il absorbe l'ammoniaque sèche et forme avec elle une masse brune et résineuse, qui se dissout dans l'eau et cristallise par une évaporation ménagée.

Le nitrate d'argent produit un précipité dans sa dissolution, quand on rend la liqueur alcaline au moyen de potasse caustique; si l'on chauffe ce précipité dans la liqueur, il se réduit à l'état métallique, propriété que présentent toutes les matières organiques solubles et non acides, lorsqu'elles sont placées dans les mêmes circonstances.

Ce corps se forme tout simplement, d'après KANE, par la combinaison du mésitylène avec les 2 atomes d'oxigène qu'abandonne l'acide nitrique.

Action de l'acide métaphosphorique sur l'acétone.

Acide phosphomésitylique. — L'acide phosphorique vitreux (acide métaphosphorique) se dissout dans l'acétone avec production de chaleur et en le colorant en brun; on obtient un sel soluble, en neutralisant la liqueur par une base.

Le sel de soude cristallise en tables rhomboïdales qui deviennent opaques à l'air, en perdant de l'eau; chauffées isolément, elles fondent dans l'eau de cristallisation, deviennent blanches, puis noires, et laissent un résidu de 48,8 pour cent de phosphate de soude (pyrophosphate de soude ?).

Acide hypophosphomésityleux.

Formule du sel de baryte : $C_6 H_{12} O_3 P, Ba O$ (KANE).

Le résidu de la distillation d'un mélange d'iode, d'acétone et de phosphore, qui contient du phosphore en excès, se prend par le refroidissement en masse cristalline analogue à l'amiante. Les cristaux sont solubles dans l'eau; on met cette propriété en usage

pour les séparer d'une matière colorante jaune et cristalline qui se forme simultanément.

La dissolution aqueuse des cristaux blancs a une saveur acide et amère : neutralisée par du carbonate de baryte, elle donne deux sels, dont l'un est insoluble, l'autre soluble ; ce dernier se prend en masse blanche cristalline, lorsqu'on concentre la liqueur par une évaporation ménagée, et qu'on laisse refroidir. Cette masse est un mélange d'iodure de barium avec de l'hypophosphomésitylite (et du phosphite?) de baryte. On sépare ces deux sels, l'un de l'autre, en les traitant par de l'alcool bouillant ; l'iodure de barium se dissout et la combinaison de mésityle reste dans le résidu. Par cette opération, elle perd totalement la propriété de se dissoudre dans l'eau ; elle se présente alors en petits grains cristallins, qui sont sans réaction sur les couleurs végétales. Quand on les chauffe ils prennent feu, et brûlent avec une flamme semblable à celle du phosphore ; le résidu noir se convertit par la calcination en phosphate de baryte blanc.

L'acide nitrique exerce sur eux une réaction très vive à l'aide de la chaleur.

KANE trouva dans ce corps, 19,49-20,40 de carbone, 3,65-4,00 d'hydrogène ; il ne détermina pas la quantité de phosphore, et ne fit aucune expérience pour s'assurer de l'absence totale de l'iode. En oxidant ce corps par l'acide nitrique, il obtint 74-75 pour cent de phosphate de baryte, ce qui correspond à 43,8 ou 44 pour cent de baryte. Il en résulte que ce corps renferme pour 4 atomes de baryte, 6 atomes de phosphore au lieu de 8, comme l'admet la formule de KANE. D'après cette dernière, il faudrait qu'il renfermât en 100 parties : 43,8 de baryte, 18 de phosphore, 21 de carbone, 3,5 d'hydrogène et 13,7 d'oxigène.

PRODUITS DE L'ACTION DU CHLORE ET DE L'IODE SUR L'ACÉTONE ET LE MÉSITYLÈNE.

Chloral mésitique.

Formule : $C_6\ H_8\ Cl_4\ O_2$ (DUMAS, KANE).

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans l'acétone,

jusqu'à ce que tout dégagement de gaz acide chlorhydrique ait cessé, on obtient un liquide insoluble dans l'eau, d'une odeur pénétrante insupportable; sa pesanteur spécifique est de 1,33; il entre en ébullition à 126°, et provoque des ampoules sur la peau. Il se décompose par l'ébullition en perdant de l'acide chlorhydrique.

Les alcalis et l'acide sulfurique concentré n'exercent sur lui aucune action sensible.

L'analyse que Dumas a faite de ce corps a été confirmée par Kane. D'après la formule qu'on calcule de leurs analyses, il devrait contenir en 100 parties 28,86 de carbone, 3,13 d'hydrogène, 55,48 de chlore et 12,53 d'oxigène. J. L. en fit une seule analyse, qui lui donna 28 de carbone, 2,8 d'hydrogène, 52,6 de chlore et 16 d'oxigène.

Le chloral mésitique se dissout dans un excès de potasse caustique, à l'aide de la chaleur, en donnant naissance à du chlorure de potassium et à un nouvel acide qui forme des sels solubles avec presque tous les oxides métalliques; cet acide n'a pas été étudié spécialement.

Chlorure de ptéléyle.

Formule : $C_6\ H_6\ Cl_2$ (Kane).

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans le mésitylène, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le résidu se prend en masse cristalline lorsqu'il est bien saturé de chlore. L'éther bouillant dissout ce produit et l'abandonne en cristaux par le refroidissement. Ces cristaux sont du chlorure de ptéléyle qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

L'aspect extérieur des cristaux de chlorure de ptéléyle ressemble assez à celui que présente le sulfate de quinine du commerce. Ils sont insolubles dans l'eau, l'hydrate de potasse ne les attaque pas. Ils se volatilisent de leur dissolution alcoolique sans se décomposer, et se subliment sans altération dans un courant de gaz ammoniac sec.

Kane y trouva 49,15-50,66 de carbone et 4,0-4,34 d'hydrogène; il ne détermina pas le chlore.

D'après la formule indiquée, il aurait dû obtenir 48,87 de carbone, 3,99 d'hydrogène et 47,14 de chlore.

C'est un fait digne d'attention que le chlore et l'acide nitrique ne se comportent pas de la même manière avec le mésitylène.

Iodure de ptéléyle.

KANE désigne sous ce nom une matière micacée jaune, qu'on obtient en dissolvant le résidu de la distillation d'un mélange d'acétone, d'iode et de phosphore. Cette matière possède toutes les propriétés du periodure de formyle, avec la seule différence cependant qu'elle se sublime à une température voisine du rouge, sans se décomposer. Sa composition est inconnue.

La composition de toutes les combinaisons dont nous venons de parler, doit être envisagée comme l'expression d'une idée théorique. Avant de pouvoir l'établir d'une manière certaine, il faut soumettre toutes ces substances à des recherches plus suivies.

COMPOSÉS ARSÉNIÉS DÉRIVÉS DE L'ACÉTYLE.

Alcarsine.

Synonyme : *liqueur de Cadet.*

Formule : $C_4\ H_{12}\ O\ As_2$ (BERZÉLIUS, BUNSEN).

En soumettant l'acétate de potasse à la distillation sèche, avec son poids d'acide arsénieux, on obtient un composé connu sous le nom de *liqueur de Cadet* ou *alcarsine* (BUNSEN). Il se distingue de tous les corps connus par son odeur insupportable et la propriété de prendre feu spontanément.

Les premières analyses de DUMAS et BUNSEN ne décidèrent pas d'une manière positive si la formule $C_4\ H_{12}\ As_2$, à laquelle ils arrivèrent, exprimait la véritable composition de l'alcarsine, ou si la formule calculée par BERZÉLIUS, $C_4\ H_{12}\ As_2\ O$, s'approchait davantage de la vérité ; cette dernière formule a été confirmée définitivement par les analyses récentes de BUNSEN.

On peut, d'après cela, considérer l'alcarsine comme une combinaison d'oxide d'acétyle avec de l'hydrogène arseniqué, $Ac\ O,\ As_2\ H_6$ analogue pour la composition à la combinaison d'aldé-

hyde et d'ammoniaque, avec la seule différence que cette dernière renferme en outre 1 atome d'eau comme tous les sels d'ammoniaque.

L'alcarsine se produit par la décomposition réciproque de l'acide arsénieux et de l'acide acétique. En effet, 2 atomes d'acide acétique et 1 atome d'acide arsénieux renferment les éléments de 1 atome d'alcarsine et de 4 atomes d'acide carbonique.

$$2\,C_4\,H_6\,O_3 + As_2\,O_3 = C_4\,H_{12}\,As_2\,O + 4\,C\,O_2$$

Cependant, on peut supposer que ces produits ne soient que le résultat d'une décomposition secondaire qui a lieu entre les éléments de l'acétone et de l'acide arsénieux, de telle sorte que 2 atomes d'acétone et 1 atome d'acide arsénieux se décomposent en acide carbonique et alcarsine :

$$2\,C_3\,H_6\,O + As_2\,O_3 = C_4\,H_{12}\,O\,As_2 + 2\,CO_2$$

Les propriétés chimiques de ce corps sont trop peu connues pour pouvoir décider à quelle série de combinaisons il appartient.

L'alcarsine partage, avec la combinaison d'oxide d'acétyle et d'ammoniaque, la propriété d'absorber l'oxigène de l'air avec une grande avidité et de se combiner avec lui ; il est probable que cette absorption d'oxigène est due à la présence de l'oxide d'acétyle, qui possède cette propriété à un très haut degré. Dans cette réaction, l'alcarsine s'unit à l'oxigène et à l'eau, et se convertit en *alcargène,* qui renferme les éléments de l'hydrate d'acide acétique et de l'hydrogène arseniqué. Cette combinaison possède une constitution analogue à celle de l'acétate neutre d'ammoniaque :

$Ac\,O_3,\ As_2\,H_6 + aq.$ alcargène.
$Ac\,O_3,\ N_2\,H_6 + aq.$ acétate neutre d'ammoniaque.

L'alcargène renferme, d'après la formule de BUNSEN, 5 atomes d'oxigène au lieu de 4, comme l'exige la formule ci-dessus ; or, il aurait dû trouver alors 16,67 pour cent de carbone, tandis que deux analyses donnèrent 16,97 et 17,6 pour cent de car-

bone qui s'accordent mieux avec la formule que nous avons adoptée. Les méthodes qui servent à doser l'arsenic sont très défectueuses et des pertes sont inévitables, tandis que la détermination du carbone peut s'exécuter avec une grande exactitude; c'est pourquoi les quantités de carbone trouvées méritent plus de confiance que celles de l'arsenic. En admettant 5 atomes d'oxigène dans l'alcarsine, la perte en arsenic est de 2 pour cent; en n'y admettant que 4 atomes, elle s'élève à 4 $^1/_2$ pour cent.

Pour préparer l'alcarsine, on distille parties égales d'acétate de potasse et d'acide arsénieux, environ 500 grammes de chacun. La cornue en verre qui contient le mélange se trouve placée dans un bain de sable; on la chauffe jusqu'au rouge, en ayant soin d'entourer de glace le récipient destiné à recueillir les produits. Pendant l'opération, il se dégage de l'acide carbonique et un peu de gaz inflammables; dans la cornue, il se sublime de l'arsenic. Dans le récipient viennent se condenser deux liquides, dont le plus pesant est un mélange d'alcarsine avec un autre liquide arseniqué peu volatil; celui qui surnage est un mélange d'alcarsine, d'acétone, d'eau et d'acide acétique.

500 grammes d'acide arsénieux fournissent environ 150 grammes d'alcarsine impure.

Pour purifier cette substance, on soutire la couche inférieure, on la lave en la secouant avec de l'eau, pour enlever l'acétone et l'acide acétique, et on la rectifie sur de l'hydrate de potasse sec dans une atmosphère privée d'oxigène. Enfin, on l'obtient anhydre par une dernière distillation sur de la chaux ou de la baryte anhydre.

C'est un liquide éthéré, incolore et limpide, d'un pouvoir réfringent très considérable = 1,762; d'après une détermination approximative, il entre en ébullition à 150°; à — 23°, il se solidifie en paillettes blanches satinées. La densité de sa vapeur est de 7,18; 1 volume de vapeur d'alcarsine renferme, d'après la formule $C_4\,H_{12}\,As_2\,O$, $^1/_2$ volume de vapeur d'arsenic, 2 volumes de carbone, 6 volumes d'hydrogène et $^1/_2$ volumes d'oxigène; la densité calculée est donc de 7,828. D'après la formule $C_4\,H_{12}\,As_2$, on aurait le nombre 7,278.

L'odeur de l'alcarsine rappelle celle de l'hydrogène arseniqué; sa saveur est tout à fait pareille. Elle est nauséabonde et provoque un larmoiement très vif. Portée sur la peau, l'alcarsine y produit de fortes démangeaisons; prise intérieurement, elle agit comme poison très énergique.

L'alcarsine est peu soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'éther et l'alcool; elle s'enflamme spontanément, quand l'air ou l'oxigène ont un libre accès, en brûlant avec une flamme pâle, qui répand des nuages épais. Abandonnée à elle-même sous l'eau, dans un vase ouvert, elle finit par disparaître complétement; le produit le plus remarquable de cette action est l'alcargène. Elle se dissout dans la potasse caustique, en la colorant en brun; l'acide nitrique étendu la dissout, sans dégagement de gaz; quand on chauffe, il y a décomposition. Elle s'enflamme d'elle-même quand on la verse dans un flacon rempli de chlore ou de brome gazeux, ou qu'on l'arrose avec de l'acide nitrique fumant.

Elle dissout le phosphore, le soufre et l'iode; la dissolution de ce dernier est incolore et abandonne des cristaux qui disparaissent de nouveau lorsqu'on y ajoute un excès d'iode.

Elle se combine avec l'hydrate d'acide sulfurique, en donnant lieu à des aiguilles déliées, solubles dans l'eau.

Des fragments de potassium, projetés dans l'alcarsine, y perdent bientôt leur éclat métallique; plus tard, il y a dégagement de gaz et formation d'une bouillie épaisse; quand on chauffe, il y a décomposition violente et production de lumière.

L'alcarsine se dissout dans le bichlorure de mercure en produisant un précipité blanc épais, qui se redissout en partie à l'aide de la chaleur, en laissant du protochlorure de mercure insoluble; le liquide dépose, par le refroidissement, des écailles satinées peu solubles dans l'eau. La dissolution aqueuse de l'alcarsine produit, avec le nitrate d'argent, un précipité cristallin, qui renferme de l'acide nitrique.

Elle réduit les sels de protoxide et de deutoxide de mercure.

La détermination quantitative de l'arsenic dans l'analyse de l'alcarsine a toujours été incertaine, parce qu'une partie de l'arsenic échappe à l'oxidation en passant à l'état d'alcargène. Bun-

SEN n'obtint, dans une expérience, que 64,2 pour cent d'arsenic. Ces circonstances justifient suffisamment le doute que nous devons avoir à l'égard de la véritable constitution de ce corps.

Nous ajouterons encore une remarque qui n'est pas sans intérêt. En exprimant la composition de l'alcarsine par la formule $C_{12}\ H_{36}\ As_6$, on voit sans peine qu'elle renferme les éléments de 1 atome de mésityle, 1 atome de mésitylène, plus 3 atomes d'hydrogène arseniqué :

$$C_{12}\ H_{36}\ As_6 = C_6\ H_{10} + C_6\ H_8 + 3\ As_2\ H_6.$$

Chlorarsine.

Formule probable : $C_4\ H_{12}\ As_2\ Cl_2$ (BUNSEN).

En distillant l'alcarsine avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un liquide doué d'une grande fluidité et possédant une odeur insupportable ; il est plus pesant que l'eau, bout à 109,3°, et ne se solidifie pas à — 41°. Sa vapeur s'enflamme spontanément, quand on la chauffe au contact de l'air.

Il se convertit en un corps cristallisable et soluble dans l'eau, quand on l'abandonne à lui-même à la température ordinaire et au contact de l'air. Il s'enflamme dans le chlore gazeux. L'alcool et les acides le dissolvent ; il est insoluble au contraire dans l'eau et l'éther. Traité par l'acide sulfurique concentré, il dégage de l'acide chlorhydrique ; le deutochlorure de mercure occasionne dans sa dissolution un dépôt cristallin formé de petites lames soyeuses ; c'est la même substance qui se produit avec l'alcarsine et qui est accompagnée d'un précipité de protochlorure de mercure.

Lorsqu'on chauffe la chlorarsine avec une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, il se forme du chlorure de potassium et un liquide éthéré qui possède une odeur fort désagréable, et qui a beaucoup d'analogie avec l'hydrarsine. La chlorarsine mélangée avec de l'oxide de cuivre se décompose à l'aide d'une faible chaleur.

Dans la préparation de la chlorarsine, il se forme aussi un corps rouge de cinabre, non volatil et inodore ; quand on le chauffe, il brûle en répandant une odeur de sélénium ; il s'en-

flamme par le contact de l'acide nitrique, et ne se dissout dans aucun véhicule, sans se décomposer. Bunsen lui a donné le nom d'*érytrarsine.*

Sulfarsine.

Ce corps est un produit de la décomposition de l'alcarsine par l'hydrogène sulfuré; il peut s'obtenir également en distillant de la chlorarsine avec du sulfure de barium. C'est un liquide éthéré, possédant une odeur fort désagréable, plus pesant que l'eau et insoluble dans l'eau.

On obtient l'*iodarsine*, la *bromarsine,* la *fluorarsine* et la *cyanarsine*, en distillant l'alcarsine avec les hydracides correspondants, ou la chlorarsine avec des cyanures, iodures, bromures, etc.

La cyanarsine cristallise en beaux prismes, parfaitement limpides, d'une odeur forte et insupportable, et présentant la composition : $C_4\ H_{12}\ As_2\ Cy_2$.

Alcargène.

Formule : $C_4\ H_{14}\ As_2\ O_4 = Ac\ O_3,\ As_2\ H_6 + aq$.

Bunsen, qui l'a découvert, en exprime la composition par: $C_4\ H_{14}\ As_2\ O_5$. Nous avons déjà exposé plus haut, page 471, les motifs qui nous ont fait modifier cette formule.

Pour le préparer, on met l'alcarsine peu à peu en contact avec l'air ou l'oxigène pur. Il est bon de refroidir avec soin au commencement, afin que la combustion s'opère lentement. Il se forme alors de l'alcargène qui cristallise dans le liquide même, de l'acide arsénieux et un produit volatil éthéré, insoluble dans l'eau et d'une odeur insupportable (*hydrarsine*). Quand l'oxidation est terminée, le tout se prend en masse blanche ou brune. On lessive cette masse avec de l'eau froide; l'alcargène et l'hydrarsine sont entraînés, tandis que la plus grande partie de l'acide arsénieux ne se dissout pas. On évapore cette dissolution jusqu'à ce qu'elle se solidifie, et on l'exprime entre des doubles de papier joseph pour en séparer l'hydrarsine; on dissout de nouveau le résidu sec dans l'alcool absolu et bouillant. Par le refroidissement, la dissolution saturée fournit des cristaux d'alcargène qu'on

prive de l'hydrarsine et de l'acide arsénieux dont ils sont souillés, en les pressant une seconde fois entre des doubles de papier joseph, et par de nouvelles cristallisations dans l'alcool. On peut également les purifier en soumettant leur dissolution aqueuse à plusieurs évaporations successives au bain-marie, et enlever les dernières traces d'acide arsénieux, en traitant à froid cette dissolution par l'hydrate d'oxide de fer qui forme un composé insoluble avec l'acide arsénieux. Enfin, pour en séparer l'oxide de fer, on les fait cristalliser dans l'alcool. On obtient une nouvelle portion de cristaux en ajoutant de l'éther aux eaux-mères alcooliques.

L'alcargène cristallise en prismes quadrangulaires obliques, terminés par des sommets taillés en biais, parfaitement bien déterminés, transparents, incolores, cassants et vitreux; ils sont inodores et n'ont pas de saveur prononcée. Ces cristaux sont inaltérables dans l'air sec, déliquescents dans l'air humide, solubles en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. On obtient des cristaux réguliers par le refroidissement d'une solution alcoolique concentrée; l'éther précipite l'alcargène de cette dissolution. L'alcargène possède une faible réaction acide; il se combine avec les alcalis, en donnant naissance à des combinaisons qui ont l'aspect de la gomme et qui ne s'obtiennent pas sous formes régulières. Il dissout l'oxide de fer et l'oxide de cuivre, à l'aide de la chaleur; ces dissolutions se décomposent d'elles-mêmes par l'évaporation, en précipitant les oxides. Il se dissout et cristallise dans l'hydrate d'acide sulfurique sans en être modifié; l'acide sulfurique anhydre ne l'attaque pas. L'acide nitrique et l'eau régale ne l'oxident que difficilement.

L'alcargène fond à 200°, en éprouvant une décomposition partielle; à une température plus basse (90°), il se solidifie en se prenant en cristaux rayonnés; à 230°, il brunit, répand des vapeurs qui rappellent l'odeur de l'alcarsine et dépose de l'arsenic et de l'acide arsénieux.

Le protochlorure d'étain, l'acide phosphoreux et phosphorique lui enlèvent de l'eau et de l'oxigène et le convertissent en alcarsine. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas l'arsenic sous

forme de sulfure dans la dissolution d'alcargène; la liqueur se trouble, devient blanche, et lorsqu'on chauffe, il se dépose des gouttes oléagineuses de sulfarsine qui répandent une odeur d'ail pénétrante.

L'alcargène n'exerce aucune action vénéneuse sur l'économie.

Voici les résultats analytiques de BUNSEN, comparés aux nombres que donne le calcul :

	Expérience.	Calcul. D'après la formule : $C_4\ H_{14}\ O_4\ As_2$	$C_4\ H_{14}\ O_6\ As_2$
Carbone	= 16,97	— 17,84	— 16,67
Hydrogène	= 4,88	— 5,09	— 4,76
Oxigène	= 27,43	— 23,36	— 27,28
Arsenic	= 50,72	— 53,71	— 51,29

Constitution de l'alcarsine et des autres combinaisons arséniées.

Si nous regardons comme une chose démontrée que l'alcarsine appartient à la série de l'acétyle, et qu'elle n'est pas un produit de la décomposition de l'acétone par l'acide arsénieux, nous pourrons exprimer la composition des combinaisons précédentes par les formules que voici :

Alcarsine	$Ac\,O + As_2\ H_6$
Chlorarsine	$Ac\,Cl_2 + As_2\ H_6$
Sulfarsine	$Ac\,S + As_2\ H_6$
Cyanarsine	$Ac\,Cy_2 + As_2\ H_6$
Alcargène	$Ac\,O_3 + As_2\ H_6 + aq.$

BERZÉLIUS ne croit pas à la préexistence de l'hydrogène arseniqué dans ces combinaisons; il considère l'alcarsine comme l'oxide d'un radical composé, qu'il appelle cacodyle (de κακος et ὀδυς), d'où l'on a :

$C_4\ H_{12}\ As_2 =$ cacodyle

$C_4\ H_{12}\ As_2 + O =$ oxide de cacodyle (alcarsine)

$C_4\ H_{12}\ As_2 + O_3 + aq. =$ alcargène.

Bunsen fait observer qu'il existe un certain rapport entre l'alcool et l'alcarsine, lorsqu'on considère cette dernière comme l'hydrate d'une combinaison formée de $C_4 H_{10} As_2$, $H_2 O$; d'après la formule $2\ C_6 H_{18} As_2 + As_2 O_3$, elle appartiendrait à la série des combinaisons d'acétone.

Nous avons puisé tout ce que nous venons de dire sur ces combinaisons si remarquables, dans les mémoires et dans la correspondance privée de M. le docteur Bunsen.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA CONSTITUTION DES DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLE ET DE L'ACÉTYLE.

Dans les oxisels ammoniacaux, c'est l'azoture d'hydrogène (l'ammoniaque), combiné à 1 atome d'eau, qui constitue la base; dans l'éther, l'analyse a constaté la présence des éléments de 1 atome d'eau et d'un carbure d'hydrogène. MM. Dumas et Boullay, se fondant sur cette composition et sur la grande analogie que les combinaisons d'éther présentent avec les combinaisons ammoniacales, furent conduits à envisager l'éther et l'alcool comme des hydrates d'hydrogène bicarboné, lequel devait posséder la faculté de neutraliser les acides. A l'époque où cette théorie fut émise, elle n'était en contradiction avec aucun fait, aussi fut-elle généralement adoptée.

Cependant, par suite des progrès de la science, on arriva à la connaissance de la véritable constitution des acides organiques, et l'on découvrit dans plusieurs d'entre eux la préexistence d'un radical composé, combiné avec de l'oxigène. Ces corps étaient donc des oxides analogues aux oxacides à radical simple, et jouant le rôle d'acides. Dès lors on avait tout lieu de soupçonner qu'il existait également des oxides organiques à radical composé, remplissant des fonctions opposées, c'est-à-dire présentant le caractère des bases.

La théorie de l'hydrogène bicarboné comme radical des composés éthérés a, pendant longtemps, satisfait à toutes les exigences. Elle a rendu de grands services à la science, en réunissant sous un point de vue général un grand nombre de combinaisons, dont elle fit ressortir les connexions, qu'avant elle on n'avait su

interpréter. En un mot, c'est la première théorie rigoureuse qui ait été établie en chimie organique.

Mais en examinant les preuves sur lesquelles s'appuyait l'hypothèse de la préexistence de l'hydrogène bicarboné et de l'eau dans l'éther, on se convainquit bientôt qu'elles n'étaient point positives. Des recherches postérieures sur les produits de la décomposition de l'éther, en faisant rejeter la présence de l'eau dans ce corps, ont permis de donner une explication extrêmement simple d'une série de faits, lorsqu'on envisage l'éther comme l'oxide d'un radical composé.

Cette théorie fut bientôt préférée à l'ancienne en Allemagne et dans d'autres pays où, depuis longtemps, on regardait l'oxide d'ammonium comme la base des sels ammoniacaux. En France, au contraire, elle fut beaucoup combattue. Cette divergence d'opinions a occasionné des discussions sans nombre et des recherches profondes, tendant toutes à décider la question en faveur de l'une ou de l'autre théorie. La science leur doit les bases actuelles sur la constitution théorique des composés organiques; elle leur est redevable d'une foule d'observations curieuses et de découvertes importantes, résultat de dix années de lutte et de travaux. Aussi, de tous les composés organiques, ce sont les combinaisons éthérées dont l'histoire est la plus complète et la mieux connue.

Il n'y avait alors aucun espoir de réunir les deux théories sous un point de vue commun. Cependant si, d'après l'état actuel de la science, on compare les combinaisons ammoniacales avec celles de l'éther, en considérant l'*amide*, par exemple, comme partie constituante de l'ammoniaque, et l'*acétyle* comme celle de l'éther, les deux théories partent d'un principe commun, et on se convaincra sans peine qu'elles se confondent.

La seule différence qui existe entre les combinaisons éthérées et les combinaisons ammoniacales, repose dans les propriétés chimiques de leurs radicaux; l'*acétyle* est capable de former des acides, tandis que l'amide ne jouit pas de cette faculté.

En désignant par Ad la combinaison $N_2\,H_4$ = amide, et par Ac la combinaison $C_4\,H_6$ = acétyle, nous aurons les combinaisons correspondantes que voici :

COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE.		COMBINAISONS DE L'AMIDE.	
$Ac = C_4 H_6$	= acétyle	$Ad = N_2 H_4$	= amide
$Ac\ H_2$	= gaz oléfiant	$Ad\ H_2$	= ammoniaque
$Ac\ H_4$	= éthyle	$Ad\ H_4$	= ammonium
$Ac\ H_4 O$	= éther	$Ad\ H_4 O$	= oxide d'ammonium
$Ac\ H_4 Cl_2$	= chlorure d'éthyle	$Ad\ H_4 Cl_2$	= chlorure d'ammonium
$Ac\ H_4 Br_2$	= bromure d'éthyle	$Ad\ H_4 Br_2$	= bromure d'ammonium
$Ac\ H_4 J_2$	= iodure d'éthyle.	$Ad\ H_4 J_2$	= iodure d'ammonium
$Ac\ H_4 O + 1$ at. d'acide	= sels d'oxide d'éthyle	$Ad\ H_4 O + 1$ at. d'acide	= sels d'oxide d'ammonium
$Ac\ H_4 O + H_2 O$	= alcool	$Ad\ H_4 O + H_2 O$	= combinaison renfermée dans le sulfate d'ammonium
$Ac\ H_4 S + H_2 S$	= sulfhydrate de sulfure d'éthyle (mercaptan).	$Ad\ H_4 S + S H_2$	= sulfhydrate de sulfure d'ammonium
$Ac, H_4 O + C S_2$	= acide xanthique	$Ad\ H_4 S + C S_2$	= sulfocarbonate d'ammonium
$Ac, Pt + Pt Cl_4$	= combinaison de platine de Zeise (acide)	$Ad\ Hg + Hg Cl_2$	= précipité blanc de mercure
$Ac, 2 Pt Cl_2 + Cl_2 K$	= *id.* avec le chlorure de potassium	$Ad, Pt Cl_2 + Ad\ H_4 O$	= base de platine de Gros
$Ac, 2 Pt Cl_2 + Ad\ H_4 Cl_2$	= *id.* avec le sel ammoniac	$Ad, Pt Cl_2 + Ad\ H_4 Cl_2$	= chorhydrate de cette base
$Ac\ H_2$	= hydrure d'acétyle	$Ad\ H_2$	= hydrure d'amide
$Ac\ H_2 + 2 S O_3$	= acide sulfacétylique	$Ad\ H_2 + SO_3$	= sulfate d'ammoniaque anhydre de Rose

COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE.

$Ac\ O$	= oxide d'acétyle
$Ac\ Cl_2$	= chlorure d'acétyle
$Ac\ Br_2$	= bromure d'acétyle
$Ac\ O + H_2\ O$	= hydrate d'oxide d'acétyle
$Ac\ Cl_2 + H_2\ Cl_2$	= chlorhyd. de chlor. d'acét. (liqueur des Hollandais).
$Ac\ Br_2 + H_2\ Br_2$	= bromhydrate de bromure d'acétyle
$Ac\ Cl_2 + Pt_2\ Cl_2$	= chloroplatinate de chlorure d'acétyle (ZEISE)
$4\ Ac + CO$	= ?*
$Ac + Bz$	= huile de cannelle (DUMAS)
$Ac\ Bz + N_2\ O_5 + aq.$	= nitrate d'huile de cannelle
$Ac\ H_4\ O + 2\ C_2\ O_3$	= bioxalate d'oxide d'éthyle
$Ac\ H_4\ Ad + 2\ C_2\ O_3$	= oxaméthane (DUMAS)

COMBINAISONS DE L'AMIDE.

$Ad + CO$	= carbamide
$2\ Ad + 2\ CO$	= urée
$Ad + 2\ CO.$	= oxamide
$Ad + Bz$	= benzamide
$Ad\ Bz + C_4\ H_2\ O_3 + aq.$	= acide hippurique

* *Remarque.* Ac, CO = camphre de l'essence de girofle (DUMAS)? santonine (ETTLING)? $Ac, 2\ CO$ = mannite = $C_6\ H_6\ O + 4\ aq$. La caféine, l'asparagine et plusieurs autres substances se rangent encore dans la série de l'acétyle.

COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE.

$Ac\ O + O$	= acide aldéhydique
$Ac\ O + O_2 = Ac\ O_3$	= acide acétique
$Ac\ O + Cl_4$ $Ac\ O + \left. \begin{matrix} Cl_2 \\ S \end{matrix} \right\}$ $Ac\ O + S_2$	= combinaisons de MALAGUTI
$Ac\ Cl_2 + Cl_4 = Ac\ Cl_6$	= perchlorure d'acétyle (REGNAULT).

Substitutions de l'hydrogène de l'acétyle par le chlore.

$C_4\ H_6\ O + H_2\ O$	= aldéhyde
$C_4\ Cl_6\ O + H_2\ O$	= chloral
$C_4\ H_6\ O_3 + H_2\ O$	= acide acétique
$C_4\ Cl_6\ O_3 + H_2\ O$	= acide chloracét. (DUMAS).
$C_4\ H_6,\ H_2$	= gaz oléfiant
$C_4\ Cl_6,\ Cl_2$	= deutochlorure de carbone
$C_4\ Cl_6,\ Cl_6$	= perchlorure de carbone correspondant à l'acide acétique anhydre
$C_4\ Cl_6 + Bz\ Cl_2$	= chlorocinnose (DUMAS).

Substitutions de l'hydrogène de l'amide.

$N_2\ H_4$	= amide
$N_2\ O_2$	= deutoxide d'azote
$N_2\ C_2$	= cyanogène
$N_2\ S_2\ S$	= azoture de soufre (SOUBEIRAN), etc.
etc.	

Ces formules montrent l'analogie frappante qui règne entre les combinaisons ammoniacales et celles de l'éthyle; elles expliquent la raison qui a engagé plusieurs chimistes à considérer le gaz oléfiant comme le point de départ des combinaisons de l'éther. On voit sans peine que les deux théories en litige, considérées sous ce point de vue, partent d'une seule et même base, de sorte qu'il ne peut plus être question de la vérité de l'une ou de l'autre. Sans aucun doute, on pourra encore augmenter la série, si l'on parvient à découvrir l'acétyle dans certaines combinaisons déjà connues.

KANE a considéré le premier les combinaisons d'éthyle sous le point de vue qui vient d'être développé, en les comparant aux combinaisons d'amide, et MALAGUTI a construit des séries analogues, en se fondant sur l'hypothèse que l'éther est une combinaison formée de 4 atomes d'hydrogène avec 1 atome d'oxide d'acétyle.

APPENDICE AUX COMBINAISONS D'ÉTHYLE ET D'ACÉTYLE.

SUCRES.

En désignant par *sucre* toutes les substances susceptibles d'éprouver la fermentation vineuse, c'est-à-dire capables de se transformer en alcool et acide carbonique par un mode particulier de décomposition, il faudra ranger dans cette classe de corps le *sucre de canne*, le *sucre de raisin* (sucre de fécule, sucre de miel, sucre de diabètes), le *sucre de lait,* le *sucre incristallisable* et une espèce particulière, le *sucre de champignon*, que WIGGERS a trouvé dans le blé ergoté.

Sucre de canne.

Formule dans sa combinaison avec l'oxide de plomb : $C_{12}\ H_{18}\ O_9$ (PELIGOT); à l'état cristallisé : $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\ aq.$

Composition :

12 at. de carbone	= 917,220	—	42,11
22 at. d'hydrogène	= 137,274	—	6,37
11 at. d'oxigène	= 1100,000	—	51,52
1 at. de sucre	= 2154,494	—	100,00

Le sucre se trouve en abondance dans la sève de la canne, de l'érable, du tilleul, dans plusieurs navets et patates, dans la racine d'althée, dans le nectaire de plusieurs fleurs, les tubercules du luthyrus tuberosus, etc.

On retire le sucre des sucs de ces différentes plantes, en les abandonnant à la cristallisation après les avoir purifiés et clarifiés par du lait de chaux, du sang, du lait, etc. Le sucre qu'on obtient par un refroidissement rapide dans des formes coniques, est blanc et présente, après le *terrage* ou le *clairçage*, une masse compacte, composée de petits cristaux; c'est le *sucre blanc* ou *sucre ordinaire*. La cristallisation lente produit de grands cristaux bien déterminés, connus sous le nom de *sucre candi*. Il cristallise en prismes obliques à base carrée, durs et clivables, ou bien en prismes à six pans, irréguliers et terminés par un sommet dièdre; ces cristaux sont incolores et transparents, quand ils sont purs, et jaunes ou bruns lorsqu'ils sont souillés de matières étrangères; leur pesanteur spécifique est de 1,6065; ils se réduisent facilement en poudre et répandent une lueur dans l'obscurité, quand on les broie. Ils sont inaltérables dans l'air sec; lorsqu'on les chauffe, ils fondent à 180° d'après PÉLIGOT et à 149° d'après PROUST, en produisant un liquide gluant et incolore qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe, transparente (*sucre d'orge*). Au bout d'un certain temps, celle-ci devient opaque et présente, quand on la casse, les faces de clivages ordinaires des cristaux de sucre.

Le sucre se convertit en *caramel* à 210° ou 220°, en perdant 3 atomes d'eau; à une température plus élevée, il produit des gaz inflammables, mêlés d'acide carbonique, des huiles pyrogénées, de l'acide acétique et laisse un résidu de charbon égal au quart de son poids (CRUIKSHANK).

Le sucre de canne se dissout dans le tiers de son poids d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau bouillante. Une dissolution saturée à 110° se prend par le refroidissement en une masse blanche solide, composée de petits cristaux agglomérés; une dissolution saturée à froid est visqueuse et tenace. Lorsqu'on maintient une dissolution semblable, pendant un certain temps, à une température voisine de son point d'ébullition, elle perd la pro-

priété de cristalliser (sirop). L'ébullition des sirops concentrés est accompagnée d'un certain bruit, que produisent les bulles de vapeurs en éclatant à la surface. On peut subitement rendre très fluide un sirop visqueux et bouillant en y ajoutant $^1/_{20}$ de son poids d'acide oxalique, citrique ou malique. Il perd par là la propriété de cristalliser, sans qu'il soit possible de la lui rendre en le traitant par des alcalis; cependant on ne lui enlève pas ainsi la propriété de fermenter.

A l'aide de la chaleur, l'acide sulfurique étendu transforme le sucre de canne en sucre de raisin, d'après KIRCHHOF et PELOUZE. L'acide tartrique lui fait subir la même transformation, d'après GUIBOURT.

Le sucre se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en lui communiquant une couleur brune; lorsqu'on neutralise l'excès d'acide par de la craie, il reste dans la dissolution une combinaison d'acide sulfurique, qui, par l'évaporation, se charbonne et dégage de l'acide sulfureux (BRACONNOT); il se forme alors de l'*acide sulfosaccharique* (PELIGOT), et une matière brune qui possède des propriétés acides.

Le sucre blanc ordinaire, humecté avec de l'acide sulfurique concentré, ne tarde pas à s'échauffer considérablement, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide formique. Il se convertit alors en une bouillie noire qui, lavée avec de l'eau, laisse une poudre de l'aspect du noir de fumée.

Quand on fait bouillir une dissolution de sucre dans de l'acide sulfurique très étendu d'eau, au contact de l'air, il y a absorption d'oxigène et formation d'acide formique; il se produit en outre une matière brune et insoluble dans l'eau, identique, d'après MALAGUTI, avec le corps brun qui se forme par la putréfaction du ligneux, et que l'on désigne par *ulmine, humine* ou *acide ulmique* (*géine, acide géique* de BERZÉLIUS).

En soumettant à la distillation un mélange de 1 partie de sucre, 2 parties d'acide sulfurique et de 4 parties d'eau, il passe de l'acide formique pur, tandis qu'il reste dans la cornue une masse brune charbonneuse. Dans cette décomposition, l'acide formique se produit sans le concours de l'oxigène de l'air.

L'acide chlorhydrique dissout facilement le sucre et le trans-

forme à l'aide de la chaleur en une pâte noire épaisse qui, lavée avec de l'eau, présente une poudre légère, d'une couleur brun noir.

L'acide nitrique le convertit en acide saccharique, acide oxalique et acide carbonique. 100 parties de sucre produisent, d'après CRUIKSHANK, 54, d'après THENARD, 67 parties d'acide oxalique.

Un sirop de sucre mélangé avec de l'acide arsénique devient rose après quelques heures ; plus tard il devient pourpre, enfin brun ; à cette époque, on remarque une odeur prononcée d'acide acétique ; ni les acides ni les alcalis n'altèrent cette couleur. Si l'on précipite tout l'acide arsénique par l'hydrogène sulfuré, on obtient une liqueur jaune pâle, d'une saveur douce et qui n'est pas précipitée par l'acétate de plomb (ELSNER).

Le sucre de canne dissout le carbonate de cuivre et le vert-de-gris ; ces dissolutions sont vertes et ne sont pas précipitées par les alcalis. Les sels de cuivre et de sesquioxide de fer perdent la propriété d'être précipités par les alcalis quand leurs dissolutions sont mélangées avec du sucre (H. ROSE). L'hydrate de deutoxide de cuivre ne se dissout pas dans une solution de sucre pure ; mais quand on ajoute un alcali soluble, il s'y dissout et communique une couleur violette à la dissolution (PÉLIGOT). Par la chaleur, toutes ces dissolutions abandonnent le cuivre, qui se précipite à l'état métallique ou à l'état d'hydrate de protoxide ; ce dernier est ou pur ou mélangé avec une matière brune soluble dans l'ammoniaque ; la liqueur surnageante renferme, d'après WOEHLER, de l'acide formique.

Une solution de bichromate de potasse, chauffée avec du sucre, se décolore bientôt en précipitant de l'hydrate d'oxide de chrome. L'hydrate de peroxide de fer se réduit en partie en protoxide en prenant une couleur puce, lorsqu'on le chauffe assez longtemps avec une solution sucrée.

Lorsqu'on chauffe une dissolution de sucre avec du nitrate d'argent, il se précipite une poudre noire ; les deutochlorures de mercure et de cuivre se réduisent à l'état de protochlorures ; le protochlorure d'or est précipité à l'état métallique.

Une dissolution de sucre est décomposée par un courant de chlore ; il se forme alors de l'acide chlorhydrique et un acide

incristallisable (acide malique? CHENEVIX). Cette décomposition est loin d'être complète, car les différentes espèces de sucre n'absorbent le chlore humide et gazeux que fort lentement, et se convertissent, en dégageant de l'acide carbonique, en une matière brune qui retient de l'acide chlorhydrique (PRIESTLEY, BOUILLON LAGRANGE). Le chlore sec n'exerce aucune action sur le sucre sec (J. L.).

Le sucre est nutritif s'il est accompagné d'autres aliments; mais comme il ne contient pas d'azote, il ne peut à lui seul entretenir la vie (MAGENDIE). Une dissolution de sucre, en contact avec de l'estomac de veau, se change entièrement en acide lactique (FRÉMY).

BIOT a remarqué qu'en faisant traverser une dissolution de sucre par un rayon de lumière polarisée, on observe, dans le plan de polarisation, une série de nuances du spectre solaire, quand on imprime à ce plan un mouvement de rotation de gauche à droite.

Le sucre de canne forme des combinaisons salines avec les alcalis, l'oxide de plomb et le sel marin. Faute d'un meilleur nom, on avait appelé ces combinaisons des *saccharates;* mais cette dénomination ferait ranger le sucre dans la classe des acides, dont il ne partage aucune propriété. Il faudrait, en suivant cette nomenclature, ranger aussi parmi les acides un corps qui est évidemment une des bases les plus puissantes, savoir l'oxide de méthyle, par la raison qu'il forme une combinaison cristallisée avec la baryte et avec le chlorure de calcium.

Il se dissout dans 80 parties d'alcool bouillant, très peu dans l'alcool froid, et dans 4 parties d'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,830; l'éther le précipite de ces dissolutions.

Combinaisons du sucre de canne avec les bases ou bases sucrées.

On connaît depuis fort longtemps la propriété que possède le sucre de se combiner avec les alcalis et avec quelques oxides métalliques, et de dissoudre, par exemple, une beaucoup plus grande quantité de chaux que l'eau pure n'en dissout. BERZÉ-

LIUS et PÉLIGOT ont déterminé la composition de la combinaison avec l'oxide de plomb, et PELIGOT celle avec la baryte et la chaux.

Dans ses combinaisons avec les bases, le sucre cristallisé perd de l'eau, qui est remplacée par 1 équivalent d'oxide métallique ou de chlorure de sodium. Les formules suivantes représentent ces combinaisons :

$C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\ aq.$	sucre de canne cristallisé
$C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} BaO \\ aq. \end{matrix}\right\}$	combinaison de baryte
$C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} CaO \\ aq. \end{matrix}\right\}$	*id.* de chaux
$C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\,PbO$	*id.* de plomb
$2\ C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} 3\ aq. \\ NaCl_2 \end{matrix}\right\}$	*id.* de chlor. de sodium.

Les combinaisons alcalines du sucre dissolvent plusieurs oxides métalliques, lorsqu'on y ajoute un excès de sucre; elles forment probablement avec eux des combinaisons doubles, mais on n'est pas parvenu à les obtenir à l'état cristallisé. Les dissolutions des sels alcalins possèdent une forte réaction alcaline; elles absorbent avec rapidité l'acide carbonique de l'air, tandis qu'une certaine quantité de sucre est mise en liberté et communique une saveur douce à la combinaison. A l'état sec, ces composés se conservent sans altération. Un excès d'alcali paraît faciliter la décomposition de leurs dissolutions quand on les conserve. BRACONNOT observa qu'une dissolution de chaux sucrée, conservée pendant quatre ans dans un flacon qui ne bouchait pas hermétiquement, avait déposé un précipité blanc formé de carbonate, d'oxalate et d'un autre sel de chaux qui contenait un acide non cristallisable, très acide et donnant avec les sels de plomb et l'eau de chaux un précipité soluble dans un excès de l'acide. Le liquide d'où s'étaient déposés ces sels de chaux renfermait encore du sucre incristallisable et une matière particulière combinée avec de la chaux; celle-ci se précipite en masse visqueuse quand on y ajoute de l'alcool; l'acide sulfurique produit dans la

même liqueur un précipité de sulfate de chaux, en dégageant de l'acide acétique.

Une dissolution de sucre de canne, chauffée à l'ébullition avec de la potasse caustique en excès, se change peu à peu en sucre de raisin, qui lui-même se transforme, par l'action de l'alcali, en acide kalisaccharique (PELIGOT).

Le sucre en poudre absorbe le gaz ammoniac sec et se convertit en une masse flexible, compacte et cristalline à sa surface et répandant une forte odeur d'ammoniaque (BERZÉLIUS).

L'indigo bleu en contact avec du sucre en dissolution et de la potasse, ou de la soude caustique en excès, cède facilement une partie de son oxigène au sucre et se change en indigo désoxigéné et blanc, qui se dissout. Le sucre se transforme par là en acide formique (WOEHLER).

Combinaison de sucre et de chaux. — Formule : $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} CaO \\ H_2O \end{matrix}\right\}$ (PÉLIGOT).

En abandonnant à une chaleur modérée une dissolution de sucre avec de l'hydrate de chaux, on obtient une liqueur amère et alcaline qui pour 100 parties de sucre renferme, d'après DANIELL, 50 parties de chaux et 56 d'après OSANN. Une dissolution de cette combinaison de sucre et de chaux portée à l'ébullition, se trouble d'abord, puis se prend en bouillie gélatineuse, semblable à de l'empois ou à l'albumine modifiée par la chaleur, et redevient liquide par le refroidissement (LOWITZ, OSANN).

Le précipité est une combinaison d'équivalents égaux de chaux et de sucre, renfermant 14 pour cent de chaux. On l'obtient par des lavages à l'eau bouillante, dans laquelle elle est insoluble. On peut aussi l'obtenir en précipitant par l'alcool la dissolution de chaux qui contient un excès de sucre.

La dissolution de la combinaison de chaux avec le sucre, exposée à l'air, dépose des rhomboèdres réguliers et aigus de carbonate de chaux hydraté (PELOUZE).

Combinaison de sucre et de baryte. — Formule : $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} BaO \\ H_2O \end{matrix}\right\}$

En mélangeant ensemble une dissolution de 1 partie de baryte dans 3 parties d'eau avec une dissolution de 2 parties de sucre dans 4 parties d'eau, on obtient, au bout de peu de temps, une bouillie cristalline qui augmente encore quand on expose le mélange à une légère chaleur. On lave la masse à l'eau froide, en ayant soin d'éviter le contact de l'acide carbonique ; la combinaison sèche se présente sous forme de petits cristaux brillants, lamelleux, blancs, analogues à l'acide borique.

La dissolution de ces cristaux possède une réaction et une saveur alcalines ; l'acide carbonique, ainsi que les autres acides, lui rendent sa saveur douce, en neutralisant la base et mettant le sucre en liberté.

En analysant cette combinaison, PÉLIGOT trouva 28,1 de carbone, 4,14 d'hydrogène et 31 pour cent de baryte ; n'ayant pas tenu compte de la quantité de carbone ($^1/_{12}$) qui, après la combustion, reste combinée à la baryte, il arriva à la formule :

$$C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} 2\ H_2O \\ Ba\ O \end{matrix}\right\}$$

Si l'on fait cette correction, son analyse correspond très exactement à la formule :

$$C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} H_2O \\ Ba\ O \end{matrix}\right\}$$

qui est aussi beaucoup plus probable. D'après la première, le sucre se combinerait à la baryte sans perdre de l'eau ; d'après celle-ci, 1 équivalent d'eau y serait remplacé par 1 équivalent de baryte.

Combinaison de sucre et d'oxide de plomb. — Formule : $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\ Pb\ O$ (PÉLIGOT).

Une dissolution bouillante de sucre dissout l'oxide de plomb, et dépose un précipité blanc qu'on obtient parfaitement pur, en le lavant avec de l'eau bouillante et le séchant. La liqueur qui lui a donné naissance renferme une combinaison soluble de sucre et d'oxide de plomb.

Un mélange d'une dissolution concentrée de sucre de canne et d'acétate de plomb ammoniacal dépose un précipité gélatineux,

qu'on lave à l'eau froide et qu'on dissout ensuite dans l'eau bouillante. En abandonnant cette nouvelle dissolution dans un flacon bouché, on voit, au bout de quelques jours, le sel qu'on veut produire se précipiter peu à peu sous forme de cristaux blancs et mamelonnés. Pour l'obtenir pur, on n'a qu'à le laver à l'eau froide, puis le dessécher dans le vide ou dans une boîte contenant de la chaux vive.

D'après BERZÉLIUS, la formule $C_{12}\ H_{20}\ O_{10} + 2\ Pb\ O$ exprime la composition de cette combinaison ; il a obtenu par l'analyse 58,26 pour cent d'acide de plomb, c'est 0,39 pour cent de plus que n'exige la formule. PÉLIGOT démontra plus tard par des expériences, qui paraissent être décisives, que cette matière séchée à 100-120° renferme 59 pour cent d'oxide de plomb et les autres éléments dans des proportions correspondant exactement à la formule $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\ Pb\ O$.

Combinaison de sucre avec le chlorure de sodium. — Formule : $2\ C_{12}\ H_{18}\ O_9 + \left.\begin{matrix} 3\ aq \\ Cl_2\ Na \end{matrix}\right\}$ (PÉLIGOT).

On obtient cette combinaison en faisant évaporer spontanément dans l'air sec une dissolution de 1 partie de sel marin et de 4 parties de sucre ; les premiers cristaux qui se déposent sont du sucre candi ; la dissolution décantée à plusieurs reprises, finit par donner le composé en question ; il cristallise en dernier. Les cristaux ont une saveur douce et salée en même temps et tombent en déliquescence à l'air humide.

Sucre de raisin.

Synonymes : *Glucose* (DUMAS), *sucre de diabètes*, *de raisin*, *d'amidon*, *de fruits*.

Formule : $C_{12}\ H_{28}\ O_{14}$.

Composition :

12 at. de carbone	=	917,220 —	36,80
28 at. d'hydrogène	=	174,713 —	7,01
14 at. d'oxigène	=	1400,000 —	56,19
1 at. de sucre de raisin	=	2491,933 —	100,00

La saveur douce que possèdent les raisins, la plupart des fruits acides, le miel, etc., provient de cette espèce de sucre.

Le sucre de raisin est en outre un produit de transformation et de décomposition de plusieurs autres substances. Ainsi, par exemple, le sucre de canne, l'amidon (LOWITZ), le ligneux (BRACONNOT), le sucre de lait (VOGEL), fournissent du sucre de raisin quand on les traite par des acides étendus; l'amidon en donne, d'après DE SAUSSURE, par la décomposition spontanée, et, d'après KIRCHHOF, par la réaction du gluten et de l'orge germée. Il se trouve tout formé dans l'urine des individus affectés du diabètes mellitique.

Pour obtenir le sucre contenu dans les raisins mûrs, on neutralise par de la craie le jus exprimé; après l'avoir clarifié avec du blanc d'œuf, on l'évapore jusqu'à cristallisation.

Pour l'extraire du miel et des raisins secs, on pile ceux-ci, on les traite à froid par l'alcool concentré pour extraire et séparer le sucre incristallisable qui s'y dissout, on exprime fortement le résidu, on le redissout dans l'eau pour le neutraliser par de la craie, et, après avoir clarifié avec du blanc d'œuf, on évapore jusqu'à cristallisation. Le miel frais paraît renfermer le sucre de raisin dans un état particulier. Dans les ruches même, il est contenu sous la forme d'un liquide sirupeux transparent, et peut être tiré en longs fils, propriété qu'il ne perd pas quand on le conserve dans un endroit sec; lorsqu'on le sépare de la cire, en le faisant fondre dans l'eau, on obtient une liqueur étendue, qui, après quelques jours, se prend en masse cristalline; celle-ci possède plus de consistance que le miel même, quoiqu'elle renferme le quart de son volume d'eau de plus. Les parties solides de cette masse sont du sucre de raisin.

On le retire de l'urine des diabétiques, en évaporant celle-ci à un feu modéré, jusqu'à ce qu'elle cristallise. On lave les cristaux sur un filtre avec de l'alcool froid, et après avoir repris le résidu blanc par l'eau, on le soumet à de nouvelles cristallisations.

Pour convertir le sucre de lait en sucre de raisin, on dissout 100 parties du premier dans 400 parties d'eau, on ajoute au mélange 2 parties d'acide sulfurique, et on expose le tout à une température voisine de l'ébullition, pendant trois ou quatre

heures. On traite ensuite la liqueur par de la baryte ou de la chaux, pour séparer l'acide sulfurique, et on évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse ; le sucre de raisin cristallise au bout de quelques jours.

Préparation du sucre de raisin au moyen de l'amidon.

1° *Par l'acide sulfurique.* Pour préparer le sucre de raisin avec de l'amidon, on fait bouillir 1 partie de fécule de pommes de terre avec $^1/_{100}$ à $^1/_{10}$ d'acide sulfurique et 4 parties d'eau, pendant trente-six à quarante heures, en ayant soin de renouveler l'eau qui s'évapore. A une pression plus forte, et si l'on élève la température du liquide, la transformation peut s'effectuer plus rapidement et avec une quantité d'acide sulfurique moins considérable. Lorsqu'on fait couler lentement une bouillie liquide de fécule dans l'acide sulfurique étendu d'eau et bouillant, l'amidon perd très vite la consistance d'empois qu'elle prend au premier moment, et, si l'on opère sur de grandes masses, le contact seul de dix à douze heures suffit pour opérer la transformation de la fécule en sucre de raisin, sans qu'il soit nécessaire de prolonger l'ébullition, pourvu qu'on prenne garde que le mélange ne se refroidisse pas trop rapidement.

2° *Par l'orge germée.* L'empois d'amidon perd bientôt sa consistance gélatineuse quand on l'arrose avec un extrait d'orge germée ; il se réduit alors en un liquide assez fluide, et, si l'orge est en quantité suffisante, il se trouve entièrement transformé, au bout de quelques heures, en sucre de raisin, pourvu qu'on maintienne le mélange à une température de 70° à 75°. 6 parties d'orge germée produisent en moyenne 25 parties de sucre de raisin. Du moment que la liqueur ne bleuit plus par l'iode et n'est plus précipitée ni par l'acétate de plomb ni par l'alcool, on peut être certain que toute la fécule est convertie en sucre de raisin.

Pour préparer le sucre de raisin au moyen du ligneux, on prend 12 parties de chiffons de linge ou de papier coupé en petits morceaux, on les mêle intimement et peu à peu avec 17 parties d'acide sulfurique concentré (Braconnot), ou, ce qui vaut

mieux, avec 5 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau (VOGEL). Dans cette opération, il faut éviter avec soin toute élévation de température. Après vingt-quatre heures de repos, on dissout la masse poisseuse dans beaucoup d'eau, et on la fait bouillir pendant dix heures; ensuite on neutralise par de la craie, on filtre, et après avoir évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, on abandonne le résidu à la cristallisation.

D'après BRUNNER, 100 parties de fécule produisent 104 à 106 parties de sucre de raisin cristallisé. Selon DE SAUSSURE, elles en donnent 110. On obtient, suivant BRACONNOT, de 100 parties de chiffons de linge, 114 parties de sucre, et même 115,70 parties, comme l'indique GUÉRIN.

D'après le calcul, 100 parties de fécule, en se combinant avec 4 atomes d'eau, devraient produire 122,03 parties de sucre de raisin cristallisé.

En comparant la composition de l'amidon, du sucre de lait, du ligneux et du sucre de canne à celle du sucre de raisin, on remarque facilement que toutes ces matières renferment la même proportion de carbone, combiné à de l'oxigène et à de l'hydrogène, dans le rapport des éléments de l'eau, ces derniers dans des proportions différentes; le sucre de raisin en renferme le plus. On obtient exactement la composition du sucre de raisin cristallisé, en ajoutant 6 atomes d'eau aux éléments du ligneux, 4 atomes à l'amidon, 3 atomes au sucre de canne et 2 atomes au sucre de lait cristallisé.

De quelle manière l'orge germée agit-elle dans la transformation de l'amidon en sucre de raisin? C'est là une question qui est encore à résoudre. Quant à l'action de l'acide sulfurique sur le même corps, elle paraît être tout à fait analogue à la formation de l'éther par la décomposition du bisulfate d'oxide d'éthyle. Du moins, l'amidon et l'acide sulfurique forment ensemble une combinaison cristalline, d'après DE SAUSSURE, et une combinaison gommeuse, suivant GUÉRIN; ces deux combinaisons sont neutres, et se décomposent par l'ébullition en sucre de raisin et acide sulfurique libre. Le ligneux se comporte d'une manière tout analogue.

Avant de passer à l'état de sucre de raisin, l'amidon se con-

vertit en un corps gommeux qui, par l'action de l'iode, prend une teinte rouge de vin. PAYEN et PERSOZ lui ont donné le nom de *dextrine*, parce qu'il a la propriété de dévier à droite les rayons de lumière polarisée.

FRÉMY a observé que, dans la transformation de l'amidon en sucre de raisin, on obtient toujours une quantité variable de mannite.

Il paraît que la quantité de sucre de raisin, qu'on trouve dans l'urine des diabétiques, est en rapport direct avec les aliments amylacés, tels que le pain, que le malade a introduits dans l'estomac. Cependant, comme la gélatine animale, traitée par l'acide sulfurique, produit, d'après les expériences de GERHARDT, du sucre fermentescible, on a tout lieu de soupçonner que certaines parties de l'économie peuvent également prendre part à cette saccharification.

Le sucre de raisin cristallise d'une dissolution alcoolique en tables carrées ou en cubes durs et transparents (DE SAUSSURE). Une dissolution aqueuse et concentrée se prend en une masse spongieuse, composée de petits grains cristallins. Souvent, lorsqu'on veut faire cristalliser de grandes quantités de sirop pas trop concentré, il s'y dépose des masses hémisphériques, dures, composées d'aiguilles concentriques. Sa pesanteur spécifique est de 1,386 (GUÉRIN).

Le sucre de raisin est moins soluble et se dissout moins vite dans l'eau que le sucre de canne; pris à l'état de dissolution, il est plus sucré qu'à l'état sec. Il faut 2 $^1/_2$ parties de sucre de raisin pour communiquer à un même volume d'eau le même degré de douceur que lui donne 1 partie de sucre de canne.

A 100°, il fond en perdant 2 atomes = 9 pour cent d'eau; il passe à l'état de caramel quand on le chauffe au-delà de 140°.

Le sucre obtenu par l'action de l'orge germée sur la fécule, devient mou à 60°, pâteux à 70°, et sirupeux entre 90° et 100°, en perdant 9,8 pour cent d'eau (GUÉRIN).

Le sucre de raisin est soluble dans 1 $^1/_2$ partie d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante; le sirop qu'il forme n'a pas la même consistance que celui du sucre de canne.

Il est très soluble dans l'alcool froid; à 25° C., il se dissout

dans 8 parties d'alcool de 85 centièmes et dans 20 parties d'alcool absolu. Presque tout le sucre se dépose par le refroidissement d'une dissolution bouillante, en grains cristallins qui renferment de l'alcool en combinaison chimique.

Nous avons vu plus haut qu'un rayon de lumière polarisée, qui traverse une dissolution de sucre de canne, produit, dans le plan de polarisation, une suite d'anneaux colorés, quand on donne à celui-ci un mouvement de rotation de gauche à droite. Le sucre de canne rendu incristallisable et le sucre du jus de raisin produisent le même phénomène par la rotation de droite à gauche; le sucre de raisin cristallisé, le sucre de fécule et le sucre de diabètes se comportent de même, avec la différence néanmoins que les couleurs sont moins intenses. Cette propriété caractéristique n'est nullement altérée, lors même qu'on opère sur du sucre de raisin, de fécule ou de diabètes, qui a déjà subi un commencement de fermentation; il n'en est pas de même avec le sucre de canne. Quand ce dernier s'est mis à fermenter, les couleurs ne sont plus visibles par la rotation de gauche à droite, mais elles reparaissent lorsqu'on imprime au plan de polarisation un mouvement de droite à gauche (Biot).

Les réactions que le sucre de raisin présente avec les acides et les alcalis, le distinguent essentiellement du sucre de canne; tandis que l'acide sulfurique concentré charbonne le sucre de canne, et que l'acide étendu le convertit en une masse brune insoluble, le même corps dissout le sucre de raisin, en se colorant légèrement en jaune ou en brun, et forme avec lui une combinaison qui n'est pas précipitée par les sels de baryte (acide sulfosaccharique). Les alcalis, au contraire, qui n'altèrent pas la couleur du sucre de canne, même par l'ébullition, pourvu que les dissolutions soient étendues, convertissent le sucre de raisin, à l'aide de la chaleur, en une matière brune ou brun noir. Si l'on se sert d'hydrate de potasse, tout le sucre de raisin est ainsi transformé.

Le peroxide puce de plomb convertit le sucre de raisin, à la température de l'ébullition, en formiate de plomb bibasique, carbonate de plomb et eau (A. Sturenburg).

Les combinaisons du sucre de raisin avec la baryte, la chaux

et l'oxide de plomb ne se préparent que difficilement, tandis qu'on obtient sans peine un composé cristallisé avec le sel marin. Ce dernier composé présente même encore moins de difficulté dans sa préparation que la combinaison correspondante de sucre de canne et de sel marin.

Quoique l'identité des diverses espèces de sucre, réunies sous le nom de *sucre de raisin* ou de *glucose* (DUMAS), soit généralement admise, il est important de savoir que certaines données, que nous ont fournies quelques chimistes sur la composition et les propriétés chimiques de ces corps, ne s'accordent aucunement avec ce point de vue. En effet, d'après PÉLIGOT et PROUT, le sucre de diabètes séché dans le vide s'exprime par :

$$C_{12}\ H_{28}\ O_{14},$$

tandis que, suivant GUÉRIN-VARRY, le sucre, préparé au moyen de l'amidon et de l'orge germée, perd dans les mêmes circonstances 2 atomes d'eau, et devient :

$$C_{12}\ H_{24}\ O_{12}.$$

Toutes les personnes qui se sont occupées de ces corps s'accordent à dire que le sucre obtenu par l'amidon et l'acide sulfurique, ainsi que le sucre de miel et celui qu'on prépare avec l'orge germée, entre en fusion avant le point d'ébullition de l'eau, en perdant de l'eau. D'après cela, la formule $C_{12}\ H_{28}\ O_{14}$ doit évidemment être changée; cependant DE SAUSSURE a trouvé que le sucre de raisin cristallisé séché à 100°, renferme 37,29 de carbone, 6,84 d'hydrogène et 55,87 d'oxigène, proportions qui se rapprochent très bien de cette dernière formule.

Combinaisons du sucre de raisin avec les bases.

PÉLIGOT et plusieurs autres chimistes considèrent le sucre de raisin et celui de canne comme des corps qui se comportent comme les acides avec les bases, et s'unissent avec ces dernières pour former de véritables sels, des *saccharates*. A l'encontre de cette manière de voir, GRAHAM observe qu'il n'existe pas un seul acide qui ne soit susceptible de former des sels avec la soude et la potasse, tandis que les diverses espèces de sucre sont entièrement privées de cette propriété. Ce savant croit que le

sucre est un corps hydraté, analogue aux composés salins, dans lesquels une certaine quantité d'eau, qui y est contenue sous une forme différente de celle de l'eau de cristallisation, peut être remplacée par de l'oxide de plomb, de la chaux et de la baryte, et donner ainsi naissance à des sels basiques. La potasse, la soude et l'oxide d'argent, au contraire, ne déplacent dans les combinaisons acides que la quantité d'eau qui y joue le rôle de base, de sorte que ces corps ne forment jamais de sels basiques; ceci nous explique alors pourquoi ils ne se combinent pas avec les sucres. Quoique cette manière de voir ne soit pas précisément infaillible, puisqu'il existe beaucoup de corps, tels que l'allantoïne et d'autres encore, capables de s'unir à l'oxide d'argent, sans que l'on soit parvenu à les combiner avec la potasse, la baryte ou la soude, il faut convenir qu'elle acquiert une grande valeur, si l'on considère que les sucres peuvent se combiner avec le sel marin, et former ainsi des combinaisons qui ressemblent tout à fait aux sels doubles.

Si l'on voulait considérer les combinaisons de sucre avec les bases comme de véritables sels, il faudrait également envisager l'esprit de bois comme un acide, car ce dernier se combine avec la baryte et la chaux, absolument comme le sucre, et s'unit en outre au chlorure de calcium.

Combinaison de sel marin. — La combinaison du sucre de raisin avec le sel marin cristallise en belles pyramides doubles, à six pans; c'est la seule combinaison du sucre de raisin dont on connaisse la composition avec certitude.

On l'obtient en saturant par du sel marin une dissolution de sucre de raisin d'une concentration moyenne et évaporant doucement. Il se dépose alors du sel marin, et plus tard le fond du vase se couvre de cristaux de la combinaison en question; on les reconnaît à leur forme et à leur dureté. On les purifie par de nouvelles cristallisations. Ils sont incolores, transparents, faciles à réduire en poudre, assez solubles dans l'eau, et produisent une dissolution à la fois douce et salée. Ils sont très peu solubles dans l'alcool de 96 centièmes (Brunner).

D'après les analyses récentes d'Erdmann et Lehmann, ces cristaux renferment de l'eau; quand on les sèche à 100°, ils

perdent 2 atomes = 4,337 pour cent d'eau ; d'après PÉLIGOT, au contraire, ils perdent à 160° 3 atomes, ce qui équivaut à 6,1 pour cent d'eau.

La formule de la combinaison cristallisée s'exprime par :

$$2\ C_{12}\ H_{24}\ O_{12},\ Na\ Cl_2 + 2\ aq.$$

La formule de la combinaison séchée à 100° est, d'après ERDMANN et LEHMANN :

$$2\ C_{12}\ H_{24}\ O_{12},\ Na\ Cl_2.$$

Séchée à 160°, elle s'exprime, suivant PÉLIGOT, par $C_{24}\ H_{46}\ O_{23}$, $Na\ Cl_2$; mais, d'après ERDMANN, la combinaison séchée à cette température ne renferme plus de sucre, mais une matière modifiée. C'est là au moins le cas, lorsqu'on a employé, pour la préparer, du sucre de diabètes, de fécule ou de raisin de Corinthe.

Combinaison d'oxide de plomb. — Pour préparer une combinaison de sucre de raisin avec l'oxide de plomb, on verse une dissolution d'acétate de plomb, à laquelle on a ajouté préalablement de l'ammoniaque, dans un excès de la solution sucrée ; le précipité, qui tend à se former, disparaît d'abord et devient enfin permanent. Ce précipité doit être lavé et séché dans le vide, à la température ordinaire. Quand on le sèche dans le vide à une température de 150°, il jaunit (PÉLIGOT).

A l'aide de la chaleur, l'oxide de plomb se dissout en grande quantité dans une solution de sucre de raisin ; la combinaison basique insoluble est néanmoins difficile à obtenir de cette manière, car on ne peut pas porter la liqueur à l'ébullition sans qu'elle brunisse. 100 parties de sucre de raisin cristallisé, en se combinant à de l'oxide de plomb, perdent 11,14 pour cent d'eau ; le résidu possède une couleur brune et l'odeur du caramel, même quand la température n'a pas dépassé 60° (BERZÉLIUS). Cette perte correspond à 5 atomes (11,3 pour cent) d'eau pour 2 atomes de sucre cristallisé ; la composition de cette matière, combinée à l'oxide de plomb, doit s'exprimer par la formule $C_{24}\ H_{46}\ O_{23}$, c'est celle qui représente la composition du sucre de raisin, dans sa combinaison avec le sel marin, chauffée à 160° (PÉLIGOT).

Le composé insoluble qu'on obtient par l'acétate de plomb

ammoniacal et le sucre de raisin, a été analysé par PÉLIGOT. Il y trouva 66 à 66,4 pour cent d'oxide de plomb, 14,1 de carbone et 2,1 d'hydrogène, proportions d'où il déduit la formule : $C_{24} H_{42} O_{21}$, 6 P*b* O.

Ainsi le sucre cristallisé abandonnerait 7 atomes d'eau en se combinant avec 6 atomes d'oxide de plomb. Cependant, en recalculant les résultats trouvés par PÉLIGOT, on trouve qu'ils se rapprochent beaucoup plus de la formule : $C_{12} H_{22} O_{11}$ + 3 P*b* O, que de celle qu'il propose lui-même ; et comme dans cette dernière 3 équivalents d'oxide de plomb remplacent un nombre égal d'équivalents d'eau, ce qui est d'accord avec des substitutions analogues, nous sommes obligés de rejeter la première formule. Il paraît d'après cela que le sucre de raisin possède dans la combinaison plombique la même composition que le sucre de canne cristallisé.

Combinaisons de chaux et de baryte. — La chaux et la baryte se dissolvent en grande quantité dans le sirop de sucre de raisin en en diminuant la douceur. Ces dissolutions possèdent une réaction alcaline et brunissent à une température élevée. Quand on ajoute une quantité de chaux suffisante pour faire disparaître la saveur sucrée, on obtient, par une évaporation ménagée, une masse gluante et molle, qui est soluble dans l'alcool. Un excès de chaux donne naissance à une combinaison basique, que l'alcool précipite en grumeaux ; ce précipité, lavé avec de l'alcool, présente une masse blanche qui devient demi-transparente en attirant l'humidité de l'air. Quand il est parfaitement sec, chose qui réussit difficilement sans que le composé brunisse, il renferme 24,26 pour cent de chaux, nombres qui s'approchent de 2 atomes de chaux, remplaçant 2 atomes d'eau d'hydrate du sucre. Lorsqu'on décompose ce composé par l'acide carbonique, il reproduit du sucre non modifié (BERZÉLIUS).

Pour obtenir, d'après PÉLIGOT, une combinaison de sucre avec la baryte, on dissout séparément une certaine quantité de sucre et de baryte dans de l'hydrate d'oxide de méthyle dilué et on mélange les deux liquides, en ayant soin d'employer un petit excès de solution sucrée ; il se forme un précipité floconneux qui se convertit en une poudre légère et poreuse, après avoir été

lavé avec de l'esprit de bois concentré, exprimé dans du papier joseph et séché dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré et de la chaux vive ; la présence de l'eau le fait brunir quand on le sèche. On ne connaît pas la composition de la combinaison séchée à la température ordinaire ; à 100° elle devient jaunâtre et renferme 35,37 pour cent de baryte. Sa composition s'exprime alors comme le suppose PÉLIGOT, par C_{24} H_{36} O_{28}, 3 B*a* O ; ce serait par conséquent une combinaison de 2 atomes de sucre, ayant conservé toute son eau avec 3 atomes de baryte. Mais une telle composition est sans aucune vraisemblance, car le sucre pris isolément perd de l'eau à 100°. Ensuite, en analysant ce composé avec l'oxide de cuivre, PÉLIGOT n'a pas tenu compte de l'acide carbonique, qui reste uni à la baryte, dans le tube à combustion ; il recueillit des quantités d'acide carbonique équivalant à 23,1 et 23,9 de carbone, et de plus il obtint 4,1 à 4,6 d'hydrogène.

Acide sulfosaccharique.

Cet acide a été découvert par PÉLIGOT.

Pour l'obtenir, on fait fondre au bain-marie 1 partie de sucre d'amidon cristallisé, puis on mélange la matière fondue avec 1 partie ½ d'acide sulfurique concentré. Comme la température s'élève beaucoup, on doit avoir soin de faire le mélange par petites portions, de l'agiter sans cesse et de le refroidir au besoin, en plongeant dans l'eau froide le vase qui le contient. Le produit est coloré quand le sucre n'est pas pur et que la température s'est trop élevée. On redissout la combinaison dans l'eau et on la sature par du carbonate de baryte qui précipite l'acide sulfurique, tandis que le sulfosaccharate de baryte reste en dissolution. En traitant cette dissolution par de l'acétate de plomb basique, on obtient d'abord un précipité coloré, qu'on sépare du reste de la liqueur ; le précipité qu'on obtient ensuite est blanc. Pour l'analyser, PÉLIGOT le fit sécher à 100°. Sur deux analyses, l'une a donné 55,3 d'oxide de plomb, 18 de carbone, 2,38 d'hydrogène, 4,9 d'acide sulfurique ; l'autre, 53,2 d'oxide de plomb, 18,6 de carbone, 2,6 d'hydrogène et 4,1 d'acide sulfurique. La première conduit à la formule : C_{24} H_{40} O_{20}, SO_3, 4 P*b* O ; la seconde à la suivante : 2 C_{12} H_{24} O_{12}, SO_3, 4 P*b* O.

Comme l'auteur a voulu simplement constater par ces analyses l'existence de cet acide, on ne sait jusqu'à présent rien de positif sur la constitution de celui-ci.

Pour retirer l'acide sulfosaccharique de cette combinaison, on met cette dernière en suspension dans l'eau, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfosaccharique est un liquide sucré, légèrement acide, il rougit les couleurs végétales, ne précipite pas les sels de baryte et forme des sels solubles avec toutes les bases, à peu d'exceptions près. Il se décompose par l'évaporation à une douce chaleur ou même à la température ordinaire dans le vide, en sucre et acide sulfurique libre, qui, à partir de ce moment, précipite les sels de baryte (PÉLIGOT).

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DU SUCRE DE CANNE ET DU SUCRE DE RAISIN.

Par l'action prolongée d'une température élevée et d'une petite quantité d'acide sulfurique étendu, le sucre de canne passe à l'état de sucre de raisin, qui possède la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique. On a donc tout lieu de croire que la modification que de petites quantités d'acides organiques font subir au sirop de sucre de canne à la température de l'ébullition, repose sur le même principe, c'est-à-dire qu'il y a formation de sucre de raisin qui se combine, au moment de sa naissance, avec l'acide organique ajouté. Ces nouvelles combinaisons possèdent une saveur sucrée, et sont susceptibles d'entrer en fermentation par une petite quantité de ferment; mais elles sont incristallisables, et se prennent, par le refroidissement, en une masse amorphe, quand elles ont été fortement concentrées à l'aide de la chaleur. Cette masse solide se liquéfie à l'air humide et se convertit de nouveau en sirop. Les acides tartrique, oxalique, citrique, quinique, malique et même l'acide acétique, forment, avec le sucre, des combinaisons de ce genre, en lui enlevant la propriété de cristalliser; les alcalis ne peuvent plus en séparer l'acide et ne leur rendent pas la cristallisabilité. L'existence de ces combinaisons est cause que l'on ne peut pas obtenir du

sucre cristallisable en évaporant le suc des plantes sucrées, qui possèdent une réaction acide. Le sirop qu'on en retire par l'évaporation, présente toutes les propriétés des autres espèces de sucre, excepté celle d'affecter des formes régulières. On a considéré longtemps ce sirop comme une espèce de sucre particulière et on lui a donné le nom de *sucre de mélasse;* aujourd'hui, nous savons d'une manière irrécusable, qu'il ne constitue point d'espèce à part, mais qu'il est une combinaison de sucre ordinaire, ou bien un produit de la réaction de matières étrangères sur le sucre.

Le sirop qui s'écoule dans les opérations de raffinage du sucre de canne, renferme les produits résultant de la décomposition du sucre par les alcalis.

Action des acides sur le sucre.

Une dissolution froide de sucre de canne, abandonnée à elle-même avec de l'acide sulfurique étendu, se convertit entièrement en sucre de raisin, tandis que le même acide, quand il est concentré, la charbonne très rapidement. Or, nous avons vu qu'on peut triturer du sucre de raisin avec de l'acide sulfurique sans qu'il noircisse, il est donc évident que l'altération profonde que le sucre de canne éprouve par l'action de cet acide, a lieu avant qu'il se transforme lui-même en sucre de raisin.

L'acide chlorhydrique concentré produit la même réaction que l'acide sulfurique; quand il est étendu et qu'on le fait bouillir avec le sucre, il le convertit en une masse solide, brune et gélatineuse, qui se dissout dans l'eau en la colorant en brun; on l'obtient pure en la lavant avec de l'eau à plusieurs reprises.

L'aspect et les propriétés extérieures de ce corps ne changent pas, quelle que soit la température ou le degré de concentration de l'acide employé, mais sa composition chimique est totalement différente. Ainsi, lorsqu'on fait bouillir le sucre avec 1 partie d'acide chlorhydrique concentré étendu de 1 partie d'eau, le produit se présente à l'état sec sous la forme d'une poudre brune ou brun noir, très légère : séché à 140°, sa composition s'exprime par la formule : $C_{24}\ H_{22}\ O_9$. L'analyse a donné 64,1 de carbone et 4,70 d'hydrogène (STEIN). Outre cette matière il se produit

de l'acide formique et du sucre de raisin. A une température modérée, on obtient, avec un acide plus faible, deux substances brun rougeâtre, dont l'une est soluble dans les alcalis et l'autre insoluble. La matière insoluble est composée d'après la formule $C_{40} H_{32} O_{14}$; l'autre s'exprime par $C_{40} H_{28} O_{12}$. Sous l'influence d'une ébulition prolongée et d'un acide plus fort, on obtient deux matières noires; l'une est soluble dans les alcalis, et sa composition correspond à la formule $C_{40} H_{24} O_{12}$; l'autne y est insoluble et présente la compositition $C_{40} H_{32} O_{12}$. (MULDER.)

En faisant bouillir le sucre avec l'acide sulfurique étendu, MALAGUTI et BOULLAY ont obtenu deux substances identiques avec l'ulmine et l'acide ulmique, et, pour cette raison, ils leur ont donné le même nom; mais on a tout lieu de croire que ces substances n'ont de commun avec le produit de la décomposition du ligneux, que la couleur, et qu'elles n'en présentent pas les propriétés chimiques.

L'une de ces substances est soluble dans l'ammoniaque et les alcalis, tandis que l'autre y est insoluble; nous désignerons cette dernière par *sacchulmine* et la première par *acide sacchulmique.*

Sacchulmine.

Cette matière s'obtient en faisant bouillir fort longtemps une dissolution de sucre de canne dans les acides sulfurique, hydrochlorique ou nitrique très étendus; pour 10 parties de sucre, on prend 30 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique. Elle se dépose de cette dissolution en paillettes brunes, cristallines et brillantes, qui sont constamment souillées d'acide sacchulmique; mais ce dernier est facile à en séparer au moyen de l'ammoniaque qui le dissout, tandis que la sacchulmine n'en est pas attaquée.

Acide sacchulmique.

Formule : $C_{30} H_{30} O_{15}$ (MALAGUTI).

Cet acide se dissout dans les alcalis et l'ammoniaque, en leur communiquant une couleur brune; il en est précipité par les acides en flocons bruns. Les terres alcalines et d'autres solutions métalliques produisent également des précipités bruns dans ces dissolutions.

A l'état sec, c'est une poudre brune, légère, insoluble dans l'alcool et l'éther. Elle se convertit en sacchulmine par l'ébullition prolongée dans l'eau, et perd ainsi sa solubilité dans l'ammoniaque, sans changer de composition.

D'après MALAGUTI, cet acide a la composition suivante: carbone, 57,48; hydrogène, 4,76; oxigène 37,76; nombres qui conduisent à la formule $C_2 H_2 O$. POL. BOULLAY est arrivé au même résultat.

L'ammoniaque aqueuse, saturée d'acide sacchulmique, précipite en brun par les sels d'argent et ceux de cuivre, et par l'acétate de plomb; ces précipités sont solubles dans l'eau pure et non pas dans l'eau salée (BOULLAY). Les précipités sont stables quand on a soin de laisser en excès l'alcali, pendant qu'on précipite.

Le sel d'argent obtenu par BOULLAY, dans une dissolution d'acide sacchulmique saturée de potasse, contenait 28,57 pour cent d'oxide d'argent; d'après MALAGUTI, il ne renferme que 24,5 à 24,1 d'oxide d'argent. Le sel de cuivre contient 10 à 11 pour cent d'oxide de cuivre, ce qui conduit au nombre 4061 pour poids atomique de l'acide et à la formule $C_{30} H_{30} O_{15}$. Ce corps se combinerait ainsi avec les acides sans abandonner 1 équivalent d'eau, mais on ignore si, dans ces précipités, il possède la même composition que l'acide isolé.

Quand on fait bouillir, pendant plusieurs jours, une dissolution de sucre avec de l'acide sulfurique étendu dans des vases ouverts, on observe, outre le produit déjà mentionné, la formation de l'acide formique aux dépens de l'oxigène de l'air. En employant 20 parties de sucre de canne, 60 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique, MALAGUTI obtint, après avoir fait bouillir pendant quatre-vingt-quatre heures, 6,50 parties de sacchulmine et d'acide sacchulmique et 2,236 parties d'acide formique anhydre. L'acide formique ne se forme pas quand on opère à l'abri du contact de l'air (MALAGUTI) (Voyez page 485).

Produits de la décomposition du sucre par les alcalis.

Le sucre de canne ne change pas de couleur quand on le fait bouillir dans une solution de potasse caustique, dans l'eau de

baryte ou celle de chaux; mais si l'on prolonge l'action de la chaleur, toutes choses étant égales d'ailleurs, le liquide devient brun, et lorsque l'air a un libre accès, il y a absorption d'oxigène et formation d'acide formique (MALAGUTI), qui se combine avec l'alcali. La liqueur renferme en outre deux nouveaux acides découverts par PÉLIGOT; l'un d'eux est d'un brun foncé et insoluble dans l'eau, l'autre est incolore et se liquéfie à l'air humide. DUMAS désigne le premier par *acide mélassique*, le second par *acide glucique*.

Dans cette opération, le sucre de canne se convertit probablement en sucre de raisin, que les alcalis transforment très vite dans les produits que nous venons d'indiquer.

Acide glucique.

Pour préparer cet acide, on sature une dissolution de sucre de raisin par de la chaux ou de la baryte, et on l'abandonne à elle-même. Après quelques semaines de repos, la liqueur n'a plus de réaction alcaline, et les bases qu'elle contient ne peuvent plus en être précipitées par un courant d'acide carbonique. En ajoutant à la dissolution de l'acétate de plomb basique, on obtient un précipité blanc, volumineux, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide aqueux.

Cet acide jouit d'une grande solubilité dans l'eau ; séché dans le vide, il présente une masse non cristalline semblable au tannin. Il attire l'humidité de l'air avec avidité; sa dissolution possède une saveur franchement acide et rougit le tournesol. Tous les sels neutres, auxquels il donne naissance, sont solubles; le sel de plomb basique, au moyen duquel on le prépare, est seul insoluble.

PÉLIGOT a fait l'analyse du sel de plomb. Il a trouvé 69,3 à 70,5 d'oxide de plomb, 14,2 à 14,8 de carbone et 1,9 d'hydrogène, et il admet, pour la composition théorique, la formule suivante :

$$C_{24}\ H_{30}\ O_{18} + 6\ Pb\ O.$$

Comme les analyses n'ont pas été assez multipliées pour qu'on puisse arrêter définitivement la composition de cet acide, il ne

sera pas inutile de faire remarquer que la formule $C_{12} H_{16} O_8 +$ 3 PbO correspond encore mieux aux quantités de carbone et d'hydrogène qu'on a obtenues par l'analyse. Toutefois les deux formules expliquent également bien la formation de cet acide. En les rapprochant de la formule $C_{12} H_{22} O_{11}$, qui représente le sucre d'amidon, dans sa combinaison avec l'oxide de plomb, on voit que l'acide glucique en diffère par 3 atomes d'eau de moins, qui sont remplacés, dans le sel de plomb, par 3 atomes d'oxide de plomb. En admettant, pour l'acide glucique anhydre, la formule $C_{24} H_{30} O_{15}$ et pour le sucre d'amidon anhydre la formule $C_{24} H_{42} O_{21}$, on remarque que ces deux corps diffèrent par 6 atomes d'eau.

Acide mélassique.

Cet acide est un produit de l'action simultanée qu'exercent les alcalis et la chaleur sur le sucre de raisin. Quand on mélange une solution d'hydrate de baryte saturée à chaud ou une solution de potasse ou de soude caustique avec du sucre de raisin fondu, ce dernier s'y dissout avec une forte production de chaleur et dégagement de vapeurs d'eau ; le mélange prend une couleur brune qui devient de plus en plus intense, lorsqu'on continue à chauffer ; il se forme d'abord de l'acide glucique, qui, en se décomposant, produit de l'acide mélassique. On reprend la dissolution brun foncé par un excès d'acide chlorhydrique, et on précipite ainsi l'acide mélassique sous la forme d'un dépôt floconneux de couleur noire. On n'a plus qu'à le laver, d'abord avec de l'acide chlorhydrique fort étendu, et ensuite avec de l'eau.

Péligot a fait l'analyse de cette matière, et l'a trouvée composée de 62 à 62,9 de carbone, et 5,3 à 5,4 d'hydrogène ; Dumas a déduit de ces nombres la formule $C_{24} H_{24} O_{10}$.

Avec le concours de l'air et d'une température élevée, les alcalis transforment le sucre en acide formique et acide sacchulmique (Malaguti).

Outre l'acide mélassique, on trouve en combinaison avec les alcalis une matière non volatile, qui réduit les sels d'argent avec la plus grande facilité ; ne serait-ce pas de l'acide saccharique ?

PRODUITS DE L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LE SUCRE.

Caramel.

Le sucre de canne fond à 180° en un liquide incolore et visqueux qui, par le refroidissement, se prend en une masse transparente et amorphe (sucre d'orge). A une température un peu plus élevée, il brunit ; à 210 ou 220° il se boursouffle et se convertit en une masse noire poreuse, d'un grand éclat, analogue à l'anthracite, et que PÉLIGOT désigne par caramel. Dans cette transformation, il ne se dégage pas d'autres produits que de l'eau, qui entraîne des traces insignifiantes d'huile empyreumatique et d'acide acétique.

Le caramel qu'on trouve dans le commerce renferme des quantités variables de sucre. On l'obtient exempt de sucre et d'autres produits amers qui accompagnent toujours le sucre brûlé, en reprenant par un peu d'eau le résidu produit par la fusion du sucre et mélangeant cette dissolution avec de l'alcool. Ce dernier précipite le caramel à l'état pur, tandis que toutes les substances dont il était souillé restent en dissolution.

Le caramel pur est une poudre noire ou brun noir foncé. Il se dissout facilement dans l'eau en lui communiquant une belle couleur de sépia ; sa dissolution est sans saveur, sans réaction sur les couleurs végétales et n'est pas fermentescible. Il est insoluble dans l'alcool.

La dissolution de caramel précipite les sels de baryte et les sels de plomb basiques ; la composition du précipité de baryte est variable, il renferme 20 à 21 pour cent de baryte.

Lorsqu'on chauffe le sucre au-delà de la température indiquée, le caramel perd une nouvelle quantité d'eau et se convertit en un produit insoluble. A une température plus élevée encore, il dégage des gaz inflammables et laisse pour résidu un charbon volumineux difficile à brûler.

D'après les analyses de PÉLIGOT, le caramel possède la même composition que le sucre de canne dans sa combinaison avec l'oxide de plomb, savoir, $C_{12}\ H_{18}\ O_{9}$. Il obtint 46,6 à 47,5 de carbone et 6,1 à 6,3 d'hydrogène. Le sucre de canne donnerait

ainsi naissance au caramel en perdant les éléments de 2 atomes d'eau.

Le sucre de raisin fournit le même produit dans les mêmes circonstances.

Métacétone.

Formule : $C_6\ H_{10}\ O$ (Fremy).

Découvert par Frémy.

Ce corps s'obtient en distillant un mélange intime de 1 partie de sucre et 8 parties de chaux bien pulvérisée. Quand la température est arrivée à 140°, elle monte subitement, et il se dégage alors une très petite quantité d'un gaz combustible, accompagné d'une liqueur inflammable, formée d'un mélange d'acétone et de métacétone. En y ajoutant de l'eau, on sépare le métacétone que l'on rectifie en recueillant les dernières portions de la distillation.

Le métacétone est un liquide incolore, d'une odeur agréable; il bout vers 84°, se mêle avec l'alcool et l'éther et ne se dissout pas dans l'eau. D'après sa composition, il peut être envisagé comme de l'acétone moins 1 atome d'eau.

$$C_6\ H_{12}\ O_2 - H_2\ O = C_6\ H_{10}\ O.$$

1 atome de sucre anhydre renferme les éléments de :

1 at. d'acétone	C_3	H_6	O
1 at. de métacétone	C_6	H_{10}	O
3 at. d'acide carbonique	C_2		O_6
1 at. d'eau		H_2	O
	C_{12}	H_{18}	O_9

PRODUITS DE L'OXIDATION DU SUCRE.

Acide saccharique.

Formule : $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5\ aq. = C_{12}\ H_{20}\ O_{16}$ (Thaulow).

C'est un produit de l'action de l'acide nitrique étendu sur le sucre de canne ou le sucre de raisin. Schéele l'a confondu avec l'acide malique; il a été désigné plus tard par Guérin-Varry,

sous le nom d'*acide oxalhydrique,* et étudié plus spécialement par ERDMANN, HESS et THAULOW.

Pour se procurer cet acide, on dissout à chaud 1 partie de sucre ou de gomme dans 2 parties d'acide nitrique étendu de 10 parties d'eau, et l'on continue à chauffer tant qu'il se manifeste d'action. Après avoir neutralisé la liqueur par du carbonate de chaux, on la traite par de l'acétate neutre de plomb. Il se forme alors un précipité blanc, abondant, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. La liqueur acide obtenue est neutralisée par de la potasse, qu'on ajoute en quantité telle que la moitié de l'acide reste libre, et l'on évapore enfin au bain-marie. Quand on est arrivé à une concentration convenable, on abandonne la liqueur à elle-même ; elle dépose alors des cristaux de saccharate acide de potasse qu'on décolore par le charbon. On redissout les cristaux obtenus par l'évaporation de la liqueur incolore, et on traite de nouveau par l'acétate neutre de plomb ; on obtient enfin l'acide pur en décomposant ce sel de plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'acide étendu est une liqueur incolore légèrement acide; quand il est concentré, il est sirupeux, incolore, franchement acide et dépose des cristaux incolores par un repos prolongé (GUÉRIN).

Il produit des précipités blancs, floconneux dans l'eau de baryte et celle de chaux ; un excès d'acide les fait disparaître. Il ne précipite pas les sels de baryte ni ceux de chaux ; le nitrate d'argent n'en est pas non plus précipité, mais quand on ajoute de l'ammoniaque au mélange, il se forme un précipité blanc qui se réduit à l'état métallique par la moindre chaleur. L'argent réduit s'applique alors sur les parois du verre en formant une surface miroitante d'un grand éclat.L'acide nitrique le convertit à l'aide de la chaleur en acide oxalique et acide carbonique; chauffé avec l'oxide noir de manganèse et l'acide sulfurique, il produit de l'acide formique.

Les alcalis dissous dans l'eau le colorent en brun foncé, quand ils se trouvent en excès et qu'on chauffe le mélange.

L'acide saccharique se dissout dans l'alcool en toutes proportions, et peu dans l'éther. Il dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène.

Quand on le conserve à l'état étendu, il se décompose, en se couvrant de moisissures.

Saccharates.

L'acide saccharique est très remarquable par le grand nombre de combinaisons qu'il forme avec les bases. Il donne naissance à cinq séries de sels, suivant que 1 atome, 2, 3, 4 ou tous les 5 atomes d'eau qui y jouent le role de base, sont remplacés par des équivalents d'oxides métalliques.

Voici les sels dont la composition est connue :

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5\ aq.$ acide hydraté

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + \left.\begin{matrix} KO \\ 4\ aq. \end{matrix}\right\}$ sel acide de potasse

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + \left.\begin{matrix} Ad\ H_4\ O \\ 4\ aq. \end{matrix}\right\}$ sel d'ammoniaque

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + \left.\begin{matrix} 2\ Pb\ O \\ 3\ aq. \end{matrix}\right\}$ premier sel de plomb

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + \left.\begin{matrix} 2\ Zn\ O \\ 3\ aq. \end{matrix}\right\}$ sel de zinc

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + \left.\begin{matrix} 3\ Pb\ O \\ 2\ aq. \end{matrix}\right\}$ deuxième sel de plomb

$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5\ Pb\ O$ troisième sel de plomb.

En ajoutant les éléments de l'eau d'hydrate aux éléments de l'acide anhydre, on remarque que l'acide saccharique renferme les éléments de 2 atomes d'acide mucique : $2\,(C_6\ H_{10}\ O_8) = C_{12}\ H_{20}\ O_{16}$, que les sels de zinc et de plomb possèdent une composition identique avec celle du mucate d'argent, et qu'enfin, dans le troisième sel de plomb, l'acide saccharique renferme les éléments de l'acide citrique dans le citrate d'argent.

La production de deux acides isomères par le même mode d'oxidation de deux matières différentes, le sucre de canne et le sucre de lait, qui, par la fermentation, donnent lieu toutes deux aux mêmes produits, paraît conduire à la solution du problème important qui reste à étudier sur la constitution de ces corps et de plusieurs autres, tels que la gomme et l'amidon, dont on connaît à peine autre chose que la proportion des éléments.

Les propriétés des saccharates présentent peu d'intérêt. Le *sel de potasse*, à un 1 atome de base, cristallise en aiguilles déliées, raccourcies, incolores, groupées autour d'un centre commun, ou bien en prismes obliques à base rhombe ; il est peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel d'ammoniaque*, à 1 atome de base, présente le même aspect ; il se dissout dans 82 parties d'eau froide et dans 4 parties d'eau bouillante.

Le *sel de soude* et celui d'*ammoniaque*, à 2 atomes de base, ne cristallisent pas ; le dernier perd de l'ammoniaque par l'évaporation et se convertit en sel acide.

Le *sel de zinc*, à 2 atomes de base, s'obtient en dissolvant le zinc métallique dans l'acide aqueux. Il se précipite en poudre blanche cristalline, dès que la liqueur commence à devenir neutre.

On obtient les *sels de plomb*, à 2 atomes et à 3 atomes de base, en précipitant le sel de potasse à 1 atome de base par le nitrate ou l'acétate de plomb.

Le *sel de plomb*, à 5 atomes de base, se forme quand on verse goutte à goutte l'acide ou le sel de potasse acide dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb.

Le *sel d'argent* s'obtient facilement en ajoutant du nitrate d'argent à une solution chaude et concentrée de saccharate acide de potasse ; il se forme aussitôt un précipité d'un blanc éclatant, qui devient cristallin lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition. En ajoutant à la liqueur de l'ammoniaque en quantité suffisante pour la neutraliser, on obtient une nouvelle quantité de saccharate d'oxide d'orgent ; ce sel se dissout facilement dans les acides étendus et dans l'ammoniaque ; en chauffant sa dissolution ammoniacale, l'acide saccharique se décompose en déposant de l'argent métallique sur les parois du vase et les enduisant d'une couche miroitante.

Observations générales sur la constitution des combinaisons formées par les différentes espèces de sucre et sur les produits de leur décomposition.

Malgré la grande analogie que présentent le sucre de canne et le sucre de raisin, tant par leur saveur que par la ressemblance d'un grand nombre de produits qu'ils fournissent en se décomposant, on n'a qu'à considérer les propriétés chimiques de ces corps pour s'assurer qu'ils sont aussi éloignés l'un de l'autre que le sont, par exemple, l'amidon et le ligneux du sucre de raisin.

Ainsi les acides inorganiques concentrés, qui exercent à peine une action sensible sur le sucre de raisin, détruisent le sucre de canne avec la plus grande facilité; le sucre de raisin au contraire, se décompose aussitôt qu'on le met en présence d'un alcali, tandis que le sucre de canne se combine avec la chaux, la baryte et l'oxide de plomb, en formant des combinaisons constantes qui se conservent à l'état sec.

Le sucre de raisin produit, par sa décomposition avec les alcalis, une série de composés, qui diffèrent essentiellement de ceux que fournit le sucre de canne dans les mêmes circonstances (BRACONNOT); les phénomènes de lumière polarisée que ces produits présentent, sont également très différents (BIOT).

Si ces deux espèces de sucre ne différaient l'une de l'autre que par un degré différent d'hydratation, leur constitution à l'état anhydre étant la même, on ne saurait expliquer des propriétés chimiques aussi divergentes; aussi devrait-on, dans ce cas, pouvoir convertir le sucre de raisin en sucre de canne avec la même facilité qu'on transforme le sucre de canne en sucre de raisin. A vrai dire, ces deux substances n'ont donc de commun que la saveur qu'elles partagent du reste avec plusieurs autres corps, la propriété de former une combinaison en proportions définies avec le sel marin, et enfin la propriété d'entrer en fermentation par leur contact avec le ferment, en donnant naissance aux mêmes produits. Néanmoins, on a tout lieu de croire que le sucre de canne ne fermente qu'autant qu'il s'est transformé d'abord en sucre de raisin.

Voici en résumé la composition des produits auxquels les différentes espèces de sucre donnent naissance :

Formule	Produit
$C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\ aq.$	sucre de canne
$C_{12}\ H_{18}\ O_9$	caramel
$C_{12}\ H_{18}\ O_{15}$	acide saccharique (THAULOW), dans le sel acide de potasse
$C_{12}\ H_{16}\ O_{14}$	acide saccharique dans le sel de zinc
$C_{12}\ H_{14}\ O_{13}$	— dans le sel de plomb à 5 atomes de base
$C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$	— dans le sel de plomb à 2 atomes de base
$2\frac{1}{2}\ C_{12}\ H_{12}\ O_6$	acide sacchulmique (MALAGUTI, BOULLAY)
$3\ C_{12}\ H_1\ O_6 + H_6\ O_3$	acide glucique
$2\ C_{12}\ H_{10}\ O_4 + H_2\ O$	matière brune obtenue avec le sucre de canne et l'acide chlorhydrique concentré (STEIN)
$2\ C_{12}\ H_{12}\ O_5$	acide mélassique (PÉLIGOT).

On voit dans ce tableau que 7 atomes de sucre anhydre renferment les éléments de 1 atome d'acide saccharique, 3 atomes d'acide mélassique et 17 atomes d'eau ; 2 atomes d'acide saccharique renferment les éléments de 1 atome d'acide mélassique; 10 atomes d'acide formique et 4 atomes d'acide oxalique. Cette considération pourrait peut-être conduire à l'explication de la formation de l'acide mélassique. En tout cas, il n'est pas sans intérêt de faire remarquer à cette occasion que l'acide saccharique renferme le même nombre d'atomes de carbone que le sucre, et qu'il paraît se former de la même manière que l'acide acétique résulte de l'oxidation de l'alcool.

En comparant les propriétés des sucres dont nous avons parlé, avec les procédés que l'on suit pour les préparer, nous en tirerons immédiatement la conséquence que les sucs des plantes, qui renferment des acides organiques libres, ne produisent point de sucre de canne, quand on les fait bouillir et qu'on les évapore,

mais bien du sucre de raisin ou des combinaisons incristallisables de ce dernier avec des acides organiques. Or, le sucre de canne se transforme également en sucre de raisin par son contact avec l'acide sulfurique, et plus rapidement encore quand on le chauffe avec ce dernier. Ce sucre de raisin, dont la formation ne peut être empêchée dans les liqueurs qui servent à la fabrication du sucre de canne, se convertit très vite en acide glucique ou acide mélassique, pendant la clarification du jus par la chaux caustique. Par la formation de l'acide glucique, il disparaît 1 équivalent de sucre pour chaque équivalent de chaux, et la mélasse contient alors du glucate de chaux. Le suc de betterave renferme du sel marin et de l'oxalate de potasse; ce sel marin, en se combinant avec le sucre de canne, donne naissance à une combinaison déliquescente qui renferme 6 parties de sucre pour 1 partie de sel marin et qui reste dans l'eau mère à l'état de sirop incristallisable. La chaux caustique décompose l'oxalate de potasse, et la potasse libre, que renferme dès lors le sirop concentré, convertit une partie du sucre, à l'aide de la chaleur, en acide mélassique, qui donne au sirop sa couleur brune.

Plusieurs fabricants ont proposé de neutraliser l'alcali libre par l'acide sulfurique, après la clarification par le lait de chaux; cette opération (KODWEISS, *Annalen der Pharm.*) s'accorde parfaitement avec la théorie, et a été confirmée par l'expérience d'une longue pratique.

SUCRE DE LAIT OU LACTINE.

Formule: $C_{24}\ H_{48}\ O_{24}$ ou $C_{24}\ H_{38}\ O_{19} + 5\ aq.$ (BERZÉLIUS).
Séché à 150° : $C_{24}\ H_{38}\ O_{19}$ (BERZÉLIUS).
Séché à 120° : $C_{24}\ H_{38}\ O_{19} + 3\ aq.$; combinaisons avec l'oxide de plomb : $C_{24}\ H_{38}\ O_{19} + 5\ Pb\ O$ et $C_{24}\ H_{38}\ O_{19} + 10\ Pb\ O$.
Composition :

24 at. de carbone	= 1834,44	—	40,46
48 at. d'hydrogène	= 299,51	—	6,61
24 at. d'oxigène	= 2400,00	—	52,93
1 at. de sucre de lait	= 4533,95	—	100,00

C'est Bartholdi qui le premier fit mention du sucre de lait, en 1619; jusqu'à présent on ne le connaît exclusivement que comme partie intégrante du lait des mammifères.

On l'obtient à l'état de pureté en évaporant le petit-lait jusqu'à cristallisation; après avoir purifié le produit avec du charbon végétal, on le fait cristalliser à plusieurs reprises.

Le sucre de lait cristallise de ses dissolutions aqueuses en parallélipipèdes, terminés par une pyramide quadrangulaire; ils sont blancs, demi-transparents, durs, craquent sous la dent et présentent une texture feuilletée. Leur pesanteur spécifique est de 1,543; ils se dissolvent dans 5 à 6 parties d'eau froide, et dans 2 $^1/_2$ parties d'eau bouillante sans former de sirop. La saveur sucrée des cristaux est bien faible quand on porte ces derniers directement sur la langue, tandis que la saveur d'une dissolution concentrée est beaucoup plus prononcée.

Quand on chauffe doucement les cristaux jusqu'à 120°, puis à 140°, ils perdent, sans entrer en fusion, 2 atomes d'eau = 5,3 pour cent; mais si on les chauffe rapidement, ils fondent et perdent 12,4 pour cent = 5 atomes d'eau; vers 150°, le liquide en fusion commence à jaunir (Berzélius).

Le sucre de lait est inaltérable à l'air; il ne perd pas de son poids à 100°; il est insoluble dans l'éther et l'alcool. Il est plus soluble dans des liqueurs acides et alcalines que dans l'eau pure; il ne précipite pas les solutions métalliques et n'est pas précipité par l'infusion de noix de galle.

Les acides minéraux étendus, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, convertissent le sucre de lait, par un contact prolongé à froid, plus rapidement encore par l'ébullition, en sucre de raisin. Le poids du sucre de raisin produit est un peu plus faible, d'après Vogel, que celui du sucre de lait employé; d'après le calcul, 100 parties de sucre de lait, en se combinant avec 2 atomes d'eau, devraient produire 109,8 parties du sucre de raisin. Les acides minéraux concentrés, en agissant sur le sucre de lait, donnent naissance aux mêmes matières (sacchulmine et acide sacchulmique) que fournit le sucre de canne dans ces circonstances. Trituré avec de l'hydrate de chaux et de l'eau, le sucre de lait se dissout avec production de chaleur et produit une liqueur brune,

d'où l'alcool précipite un sirop amer, épais, qui attire l'humidité de l'air et précipite les dissolutions métalliques (BOUILLON-LAGRANGE et VOGEL); l'alcool se charge alors d'acétate de potasse. On n'a pas encore déterminé le rapport qui existe entre ce liquide, le sucre de lait et l'acide glucique.

A l'aide de la chaleur, l'acide nitrique convertit le sucre de lait en acide mucique; une partie de ce dernier passe constamment à l'état d'acide oxalique.

Avec les oxides métalliques facilement réductibles, le sucre de lait se comporte comme le sucre de canne et celui de raisin; les oxides supérieurs sont ramenés à l'état de protoxide ou réduits à l'état métallique, tandis qu'il se forme de l'acide formique.

La présence du sucre de lait dans les solutions métalliques empêche la précipitation de plusieurs oxides par les alcalis.

L'acide arsénique aqueux se colore au bout de peu de temps en rouge brun, quand on le mélange avec une dissolution de sucre de lait.

Le sucre de lait pulvérisé absorbe le gaz ammoniac (BERZÉLIUS) et le gaz acide chlorhydrique (BOUILLON-LAGRANGE et VOGEL). Il forme également une combinaison avec l'oxide de plomb.

Lorsqu'on expose le lait à une température de 35 à 40°, il entre en fermentation vineuse; le sucre de lait disparaît et on trouve dans la liqueur de l'alcool; pendant toute la durée de la fermentation, il se dégage de l'acide carbonique. Il paraît cependant qu'avant d'entrer en fermentation, le sucre de lait se transforme en sucre de raisin, car le lait ne commence à fermenter qu'à partir du moment où il s'est caillé, c'est-à-dire où il s'est produit un acide, qui peut être la cause première de la transformation du sucre de lait en sucre de raisin. Du reste, on sait depuis longtemps que le caséum ou le lait caillé fait fermenter le sucre de raisin. Comme le sucre de lait se trouve donc dans le même cas que le sucre de canne, qui lui-même n'est fermentescible qu'autant qu'il a été transformé en sucre de raisin, on a jugé convenable de ne pas traiter séparément l'histoire du sucre de lait qui, du reste, partage les principales propriétés des autres sucres.

Combinaison de sucre de lait et d'oxide de plomb.

Une dissolution de sucre de lait, mélangée avec de l'oxide de plomb, brunit quand on la porte à l'ébullition; mais quand la température ne dépasse pas 60°, elle reste incolore et renferme alors trois combinaisons différentes. Au fond du vase il se dépose une poudre grenue et pesante, qui jaunit par la dessiccation et renferme 87,2 pour cent = 10 atomes d'oxide de plomb; c'est la *combinaison basique*. La liqueur contient en suspension une combinaison visqueuse et blanche qui devient demi-transparente et jaunâtre quand on la sèche; elle renferme 63,729 = 5 atomes d'oxide de plomb; c'est la *combinaison neutre*. Enfin la liqueur filtrée fournit, quand on la précipite par l'ammoniaque, une nouvelle quantité de la combinaison neutre. Par l'évaporation à siccité, cette même liqueur produit une masse gommeuse et transparente qui jaunit également par la dessiccation et qui renferme 18,12 d'oxide de plomb (Berzélius).

PRODUITS DE L'OXIDATION DU SUCRE DE LAIT.

Acide mucique.

Formule : $C_{12}\,H_{16}\,O_{14} + 2\,aq.$ (Berzélius, Malaguti).
Symbole : $\overline{M} + 2\,aq.$
C'est un acide bibasique, formé de :

12 atomes de carbone	= 917,220	—	34,73
20 atomes d'hydrogène	= 124,795	—	4,73
16 atomes d'oxigène	= 1600,000	—	60,54
1 atome acide mucique	= 2642,015	—	100,00

La découverte de cet acide est due à Schéele.

Il se forme lorsqu'on décompose par l'acide nitrique étendu le sucre de lait, la gomme, le picromel ou la mannite. 1 atome de sucre de lait cristallisé, en s'associant 12 atomes d'oxigène et perdant 4 atomes d'eau, produit 2 atomes d'acide mucique cristallisé.

On prépare cet acide en dissolvant 1 partie de sucre de lait ou de gomme dans 4 parties d'acide nitrique de 1,42, étendu de

1 partie d'eau. Cette dissolution s'opère le mieux dans une cornue ou dans une capsule de porcelaine. On chauffe jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé; l'acide mucique se dépose alors par le refroidissement du mélange.

L'acide qu'on obtient au moyen du sucre de lait est toujours pur, tandis que celui qu'on retire de la gomme contient du mucate de chaux qu'on enlève, en le neutralisant par un alcali et précipitant ensuite par un acide.

C'est une poudre blanche et cristalline, qui craque sous la dent ; sa saveur est faiblement acide; elle se dissout dans 6 parties d'eau bouillante, est insoluble dans l'alcool et ne se dissout qu'en fort petite quantité dans les acides étendus. La dissolution aqueuse rougit le tournesol.

L'acide mucique se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en lui communiquant une couleur rouge cramoisi; quand on chauffe le mélange, il se charbonne. Il est probable qu'il se forme dans ce cas une combinaison double des deux acides; car en neutralisant la liqueur par de la baryte, on trouve qu'il reste en dissolution une quantité considérable de cette dernière (MALAGUTI).

Si l'on évapore sa dissolution aqueuse par une ébullition prolongée, cet acide passe à l'état d'*acide mucique modifié*.

Soumis à la distillation sèche, il noircit et produit entre autres corps l'acide pyromucique.

Mucates.

L'acide mucique neutralise 2 atomes de base, qui sont représentés par 2 équivalents d'oxides métalliques, ou par 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'oxide métallique.

Les *sels à base alcaline* sont solubles dans l'eau, tandis que ceux qui renferment une terre alcaline ou l'oxide d'un métal proprement dit sont insolubles.

Les mucates sont tous décomposés par les acides minéraux, qui s'emparent de l'oxide métallique, en mettant l'acide mucique en liberté.

Le *sel d'argent* renferme 2 équivalents d'oxide d'argent; il s'obtient sous la forme d'un précipité gélatineux.

La formule du *sel de plomb* est : $\overline{M}$, 2 Pb O + 2 *aq.*

Avec la *potasse* et la *soude,* l'acide mucique forme deux espèces de sels; dans les uns, 1 atome d'eau est remplacé par 1 atome d'alcali, et, dans les autres, 2 atomes d'eau sont remplacés par 2 atomes d'alcali. La composition de ces sels est peu connue jusqu'à présent.

Mucate d'ammoniaque. — Formule : $\overline{M}$, 2 Ad H_4 O.

On le prépare en sursaturant par du carbonate d'ammoniaque une dissolution chaude d'acide mucique. Il cristallise, par le refroidissement, en parallélipipèdes aplatis, qui ne se décomposent pas quand on les soumet à une nouvelle cristallisation. Ils ne perdent point d'ammoniaque à 110° (MALAGUTI).

Mucate d'oxide d'éthyle. — Formule : $\overline{M}$, 2 Ae O (MALAGUTI).

C'est à MALAGUTI que nous devons la découverte de ce corps. Pour le préparer, on dissout 1 partie d'acide mucique dans 4 parties d'acide sulfurique concentré, à l'aide d'une douce chaleur, et on laisse refroidir. Lorsque le mélange est devenu noir, on y ajoute 4 parties d'alcool de 0,814, et on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures. Pendant ce temps, toute la masse se prend en une bouillie cristalline blanche imprégnée d'une liqueur acide, colorée en noir; on jette le tout sur une brique pour le faire sécher. Le liquide est alors absorbé par la pierre poreuse, tandis que les cristaux de mucate d'oxide d'éthyle restent à la surface. Pour les avoir parfaitement purs, on n'a qu'à les laver et à les faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

Cet éther cristallise en prismes tétraédriques, incolores et demi-transparents; leur pesanteur spécifique est de 1,17. Ils fondent à 158°, et se solidifient à 135°; à 170°, ils se décomposent en alcool, acide carbonique, acide acétique, acide pyromucique et un résidu de charbon. A froid, les cristaux sont peu solubles dans l'eau, mais ils le sont au contraire beaucoup dans l'eau bouillante; leur dissolution a une saveur amère et dépose, après le refroidissement, des prismes à base rhombe, dont la pesanteur spécifique est de 1,32, le point de fusion à 158° et le point de solidification à 122°; ces prismes se dissolvent dans 2,27 parties

d'eau froide, dans 155 parties d'alcool froid, et plus facilement à chaud ; ils sont insolubles dans l'éther ordinaire.

La dissolution aqueuse de cet éther se décompose par l'ébullition, et plus rapidement encore par une addition d'eau de chaux, de baryte ou de strontiane ; les produits de cette décomposition sont de l'alcool et de l'acide mucique, qui entre en combinaison avec la base ajoutée.

Le gaz ammoniac sec n'exerce aucune action sensible sur le mucate d'oxide d'éthyle, à une température inférieure à 170° ; soumis à la distillation sèche dans un courant d'ammoniaque, ce dernier fournit une huile très aromatique qui se dissout dans l'eau, en lui communiquant une couleur jaune. Quand on chauffe doucement ce produit dans un courant de chlore, il se convertit en une masse jaune non cristalline, très soluble dans l'alcool.

Acide mucique modifié.

Laugier a observé que l'acide mucique acquiert des propriétés très différentes quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse et concentrée ou qu'on l'évapore à chaud. Il se forme alors un résidu un peu coloré, qui possède des propriétés acides beaucoup plus prononcées que l'acide mucique lui-même.

Cet acide mucique ainsi modifié, se distingue de l'acide ordinaire par sa plus grande solubilité dans l'eau, par sa solubilité dans l'alcool, et par les différences bien prononcées que l'on observe dans les propriétés physiques de ses sels ; par l'évaporation spontanée de la dissolution alcoolique, on l'obtient en tables à base carrée.

Il se dissout dans 17,2 parties d'eau bouillante et dans 73 parties d'eau froide. Lorsqu'on laisse refroidir sa dissolution aqueuse, saturée à l'ébullition, elle dépose des cristaux d'acide mucique ordinaire.

Ses sels sont plus solubles que ceux de l'acide non modifié.

Il se convertit facilement en acide mucique ordinaire, quand il est en dissolution dans l'eau, soit isolé, soit en combinaison avec des bases.

Quand on neutralise par l'ammoniaque caustique une disso-

lution d'acide mucique modifié, saturée à chaud, il se précipite un sel d'ammoniaque insoluble, qui renferme de l'acide modifié, tandis que l'acide mucique ordinaire, dans les mêmes circonstances, ne dépose des cristaux qu'après un laps de temps assez considérable.

L'acide mucique modifié donne naissance aux mêmes produits que l'acide ordinaire, quand on le soumet à la distillation sèche.

Malaguti, qui s'est occupé de la composition de l'acide mucique modifié, a trouvé dans l'un et l'autre acide des quantités égales des mêmes éléments. Mais le sel d'argent de l'acide modifié lui a donné une quantité d'argent inférieure à celle qui correspond à l'acide ordinaire. Le poids atomique de ce dernier est de 1208,546, tandis que celui que l'expérience a fourni pour l'acide modifié est de 1329 ou de 1320; il n'y aurait donc qu'une différence de 1 atome d'eau que l'acide modifié aurait en plus. Cependant l'analyse élémentaire n'en ayant pas été faite, on ne saurait décider maintenant si ces deux acides possèdent ou non la même composition.

Acide pyromucique.

Formule : $C_{10} H_6 O_5 + aq.$; symbole : $p\overline{M} + aq.$ (Boussingault, Malaguti, Pelouze).

Composition :

10 at. de carbone	=	764,350	—	54,05
8 at. d'hydrogène	=	49,918	—	3,52
6 at. d'oxigène	=	600,000	—	42,43
1 at. d'acide pyromucique	=	1414,268	—	100,00

C'est encore à Schéele que nous devons la découverte de ce corps, qu'il a confondu avec l'acide benzoïque.

Il se forme par la distillation sèche de l'acide mucique. 1 atome d'acide mucique renferme les éléments de 1 atome d'acide pyromucique, 6 atomes d'eau et 2 atomes d'acide carbonique. En effet :

$$C_{12} H_{16} O_{14}, 2\,aq. = C_{10} H_6 O_5, aq. + 2\,CO_2 + 6\,aq.$$

Pour le préparer, on dessèche d'abord au bain-marie les produits volatils, liquides ou solides de la distillation de l'acide mucique, et on soumet ensuite le résidu à la sublimation, à une température de 130 à 140°. On purifie le sublimé jaunâtre en le faisant cristalliser dans l'eau à plusieurs reprises.

Il se présente sous forme de lames allongées, blanches et brillantes, qui fondent à 130°, et se volatilisent sans résidu à une température un peu plus élevée. Il se condense alors en gouttes huileuses, jaunâtres, qui, par le refroidissement, ne tardent pas à se prendre en masse cristalline. Il est inaltérable à l'air, soluble dans 26 parties d'eau froide (Houtou-Labillardière) et dans 4 parties d'eau bouillante. L'acide, cristallisé dans l'eau, ressemble beaucoup par son aspect extérieur à l'acide benzoïque, mais il s'en distingue par sa plus grande solubilité dans l'eau froide. Il se dissout facilement dans l'alcool. L'acide nitrique ne l'altère pas.

Pyromucates.

Dans les combinaisons de l'acide pyromucique avec les bases, l'eau d'hydrate est remplacée par 1 équivalent de base.

Le pyromucate d'oxide d'éthyle, de baryte et celui d'argent sont anhydres.

Tous les pyromucates neutres à base métallique sont solubles dans l'eau; les pyromucates à base d'alcali sont très solubles dans l'eau, quelques-uns d'entre eux se dissolvent également dans l'alcool; les autres sont moins solubles et cristallisables.

L'acétate de plomb basique est précipité par l'acide pyromucique.

Pyromucate d'oxide d'éthyle. — Formule : $p\overline{\mathrm{M}}$, $Ae\,O$.—C'est Malaguti qui l'a découvert et analysé. On l'obtient en distillant un mélange de 10 parties d'acide pyromucique, 20 parties d'alcool de 0,814, et 5 parties d'acide chlorhydrique concentré. On cohobe cinq fois le produit qui passe dans le récipient, et à la sixième fois, on le mélange avec de l'eau; la combinaison en question se sépare alors en gouttes huileuses, qui se prennent bientôt en masse cristalline. On lave les cristaux avec de l'eau, et, après les avoir séchés, on les soumet à une nouvelle distilla-

tion. Le produit qui passe vers la fin de la distillation est pur et anhydre. Il cristallise en lamelles à 4 à 6 et à 8 pans, dérivées d'un prisme rhomboïdal, incolores, transparentes et grasses au toucher. Il possède une odeur qui rappelle celle du benzoate d'oxide de méthyle et de la naphtaline et une saveur piquante, amère, fugace, avec un arrière-goût agréable d'anis et de camphre. Sa pesanteur spécifique est de 1,297, il fond à 34°, bout entre 208° et 210°; la densité de sa vapeur est de 4,859, représentant 4 volumes; le calcul donne $\frac{19,455}{4} = 4,863$. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il ne s'enflamme pas par l'approche d'un corps en ignition; il se colore peu à peu quand on le conserve; le gaz ammoniac ne l'altère pas; les alcalis fixes le décomposent. Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique le dissolvent à froid sans le décomposer, mais par l'intervention de la chaleur ils l'altèrent.

Dans le chlore gazeux, ce corps éprouve une modification particulière; il entre en fusion avec production de chaleur, sans dégager d'acide chlorhydrique ou d'autres produits, et, après l'opération, son poids se trouve doublé. Après avoir enlevé l'excès de chlore, on obtient un liquide sirupeux, incolore, doué d'une odeur aromatique très prononcée, et d'une saveur amère persistante. Sa pesanteur spécifique est de 1,496, il est sans action sur les couleurs végétales. Quand on le chauffe, il noircit en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther; dans l'eau et l'air humide, il devient opaque et laiteux et se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique. Ce corps, auquel MALAGUTI, qui l'a découvert, a donné le nom d'*éther chloropyromucique*, s'échauffe considérablement quand on le met en contact avec la potasse caustique; il se colore alors et abandonne un dépôt caillebotté, qui disparaît dans l'eau, à l'aide de la chaleur. Dans cette réaction, la dissolution dégage des vapeurs d'alcool; elle prend une coloration brun rouge, et renferme beaucoup de chlorure de potassium, mais point d'acide pyromucique. Quand on verse cette combinaison éthérée dans de l'alcool saturé de gaz ammoniac, elle noircit et se convertit en sel ammoniac et cyanhydrate d'ammoniaque.

Le pyromucate d'oxide d'éthyle absorbe 8 atomes de chlore

pour se transformer dans cette combinaison (MALAGUTI), dont la formule empirique est égale à $C_{14}\ H_{16}\ O_{6}\ Cl_{8}$.

On n'a aucune donnée positive sur la manière dont les éléments sont groupés dans ce nouveau corps; il paraît néanmoins, d'après la décomposition qu'il éprouve par les alcalis, et le dégagement d'alcool qui l'accompagne, que ce n'est pas l'oxide d'éthyle, mais bien l'acide pyromucique qui subit une altération par l'action du chlore.

On peut l'envisager, d'après BERZÉLIUS, comme un mélange de pyroracémate d'oxide d'éthyle avec le chlorure de carbone le moins chloré, savoir :

$$C_{4}\ H_{10}\ O,\ C_{6}\ H_{6}\ O_{5},\ C_{4}\ Cl_{8};$$

cependant les expériences récentes de MALAGUTI ne confirment pas la constitution qu'exprime cette formule.

SUCRE DE CHAMPIGNON.

En traitant l'extrait alcoolique du seigle ergoté par de l'eau, WIGGERS a obtenu une liqueur sucrée qui, évaporée à consistance sirupeuse, dépose des prismes quadrangulaires à base rhombe, terminés par un sommet dièdre, incolores, transparents, solubles dans l'eau et l'alcool et insolubles dans l'éther. En contact avec de la levure, ces cristaux entrent en fermentation vineuse et se décomposent en alcool et acide carbonique. Quand on les chauffe, ils fondent et se charbonnent à une température plus élevée, en répandant une odeur de caramel. L'acide nitrique les transforme à l'aide de la chaleur en acide oxalique.

Portés à l'ébullition dans de l'acétate de cuivre, ils ne précipitent point de protoxide de cuivre; c'est là la seule propriété par laquelle cette espèce de sucre se distingue des sucres ordinaires.

PELOUZE et J. L. ont obtenu par l'analyse d'une petite quantité de matière, qui n'était pas parfaitement pure, 38,3487 pour cent de carbone, et une quantité d'hydrogène et d'oxigène dans les proportions de l'eau, ce qui s'exprime exactement par la formule :

$$C_{12}\ H_{26}\ O_{13},$$

c'est-à-dire la composition du sucre de raisin, moins 1 atome d'eau.

La substance que BRACONNOT a décrite sous le nom de sucre de champignon est de la *mannite*.

SUCRE INSIPIDE.

Dans la sixième édition de son Traité de chimie, tome IV, page 351, THÉNARD rapporte qu'en évaporant l'urine de diabétiques (*diabetes insipidus*), il a obtenu, à plusieurs reprises, en place du sucre de raisin, une quantité considérable de cristaux, insipides ou ne possédant qu'une faible saveur sucrée. Cette observation a été confirmée plus tard par BOUCHARDAT.

Mis en contact avec du ferment, le sucre insipide éprouve la fermentation vineuse.

Quand on le porte à l'ébullition avec $^1/_{10}$ d'acide sulfurique et une quantité d'eau suffisante, il prend la saveur du sucre de raisin dont il possède d'ailleurs la forme et la solubilité. Ce corps mérite d'être étudié avec soin.

Observations générales sur l'état naturel et la formation des sucres.

Dans l'histoire du sucre de raisin, nous avons indiqué plusieurs procédés qui prouvent que le ligneux et l'amidon peuvent se transformer en sucre lorsqu'on les soumet à l'action des acides dans certaines conditions ; de plus, nous avons fait voir que le sucre se produit aussi par le contact de l'amidon avec un extrait d'orge germée, et qu'enfin, en traitant la salicine et la phlorizine par des acides, on obtient également du sucre de raisin.

De même l'amygdaline, sous l'influence de la matière blanche, albumineuse, qu'on retire des amandes douces et des amandes amères, et qu'on désigne ordinairement sous le nom d'*émulsine*, se décompose en plusieurs produits, parmi lesquels on a observé du sucre.

Le principe actif de l'orge germée, qui produit la transformation remarquable de la fécule en sucre de raisin, est une substance fixe, azotée, incolore, inodore, soluble dans l'eau, neutre au papier, à laquelle PAYEN et PERSOZ ont donné le nom de

diastase. Une partie seulement de diastase suffit pour convertir au bout de quelques heures 2000 parties de fécule en sucre, pourvu que la température ne dépasse pas 70°. La diastase ne se combine avec aucun corps; elle est insoluble dans l'alcool absolu, et se dissout dans l'alcool faible. Pour l'obtenir, on prend de l'orge bien germée dont on exprime le jus, et on y ajoute un peu d'alcool, qui précipite les matières étrangères, telles que l'albumine; on sépare le précipité par filtration, et l'on a ainsi de la diastase en dissolution.

A mesure que la diastase transforme la fécule, elle disparaît elle-même, et lorsqu'enfin la liqueur, dans laquelle elle a été dissoute, n'agit plus sur une nouvelle quantité de fécule, on n'y peut plus en déceler la présence. C'est donc une action purement chimique, dont l'étude approfondie pourra nous éclairer sur une foule de phénomènes de la physiologie végétale.

Le sucre formé dans l'acte de la germination des graines amylacées par l'action de la diastase, disparaît en même temps que se développe le ligneux qui forme le squelette de la jeune plante.

Le ligneux et le sucre diffèrent l'un de l'autre, pour le même nombre d'atomes de carbone, seulement par les proportions des éléments de l'eau. Pour 12 atomes de carbone, le sucre anhydre renferme 9, le ligneux 8 atomes d'eau.

On sait que la conversion du ligneux en sucre de raisin peut s'effectuer par l'action de l'acide sulfurique; or, une métamorphose inverse paraît avoir lieu pendant la maturation des fruits charnus, des pommes, des poires, etc., ainsi que pendant le développement des germes des plantes. En effet, avant l'époque de la maturité, les fruits se composent d'un tissu cellulaire compacte, qui renferme les éléments du ligneux, et qui est rempli d'un liquide contenant très peu de sucre, une matière gommeuse et une grande quantité d'acide libre. Pendant que les fruits mûrissent, une partie de l'acide disparaît, par l'influence de l'oxigène de l'air, le tissu cellulaire diminue, et la quantité de sucre augmente, de manière qu'au lieu de fruits ligneux et acides, on a, si la maturation a été complète, quelques semaines après les avoir cueillis, des fruits qui fournissent un suc sucré et sirupeux, renfermé dans une enveloppe coriace.

Les pointes d'asperges, aussi longtemps qu'elles n'ont pas percé la terre, contiennent une quantité considérable de sucre; frappées par la lumière, elles verdissent, et à mesure que la coloration augmente, le sucre disparaît.

DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

On désigne sous le nom de *fermentation alcoolique* ou *vineuse,* la décomposition particulière qu'éprouvent les sucres, et par laquelle leurs éléments se réunissent en de nouvelles combinaisons, qui, dans les mêmes circonstances restent, toujours les mêmes.

Lorsqu'on met une solution sucrée en contact avec des matières, qui se trouvent en décomposition ou en putréfaction, on remarque, au bout de 24 heures ou plus longtemps, si la température se maintenait entre + 3 et + 30°, que la saveur sucrée de la solution est disparue; il se dégage alors du gaz acide carbonique pur, et le liquide présente la propriété d'enivrer. Ce dernier renferme de l'alcool, qu'on peut en séparer par la distillation. En comparant la composition des produits avec celle du sucre qu'on a employé, on y retrouve exactement les mêmes quantités de carbone.

Le sucre de raisin, séché à 100°, contient les éléments de 4 atomes d'acide carbonique et de 2 atomes d'alcool.

$$
\begin{array}{l}
C_4 \quad\quad\;\; O_8 = 4 \text{ at. d'acide carbonique.} \\
C_8 \; H_{24} \; O_4 = 2 \text{ at. d'alcool.} \\
\hline
C_{12} \; H_{24} \; O_{12} = 1 \text{ at. de sucre de raisin séché à } 100°.
\end{array}
$$

D'après cela, il faut que, pendant la fermentation, 1 atome de sucre de raisin cristallisé perde 2 atomes d'eau, et que 100 parties de ce sucre fournissent 44,84 parties d'acide carbonique, 47,12 parties d'alcool et 9,04 parties d'eau. Guérin-Varry a obtenu par expérience pour 10,572 d'acide carbonique, 11,071 parties d'alcool et pour 10,632 d'acide carbonique, 11,066 parties d'alcool; ainsi, pour 44,84 parties d'acide carbonique, cela fait dans la première expérience, 46.95, et dans l'autre, pour la

même quantité d'acide carbonique, 47,0 parties d'alcool. Il résulte de là qu'en fermentant, le sucre donne lieu à ces nouveaux produits, en ce que ses éléments se groupent autrement, sans que les éléments du corps qui provoque la métamorphose, prennent part à ce groupement.

Suivant la formule que nous avons admise pour la composition du sucre de canne cristallisé, ce corps contient les éléments de 4 atomes d'acide carbonique, de 2 atomes d'oxide d'éthyle et de 1 atome d'eau ; il y manque, par conséquent, les éléments de 1 atome d'eau, pour que l'on obtienne par la fermentation les mêmes produits qu'avec 1 atome de sucre de raisin sec.

Des expériences très exactes ont démontré que 100 parties de sucre de canne donnent 50,3 à 51,27 parties d'acide carbonique et 52,62 parties d'alcool. Le poids total des produits se monte à 103,89, c'est-à-dire, à plus que le poids du sucre soumis à la fermentation. Cet excès se retrouve dans l'alcool produit, comme hydrogène et oxigène, dans les proportions de l'eau. Il est donc certain que, dans la fermentation du sucre de canne, les éléments de 1 atome d'eau prennent part à la métamorphose. 100 parties de sucre de canne et 5,025 parties d'eau ($C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$) fournissent, après avoir fermenté :

51,298	acide carbonique
53,727	alcool
105,025	

La fermentation n'est autre chose que la putréfaction d'un corps non azoté, c'est-à-dire, une métamorphose par laquelle les éléments d'une molécule complexe se groupent de manière à former des combinaisons plus stables et plus intimes, suivant l'attraction particulière de ces éléments. Elle est mise en jeu par tous les corps, dont les éléments se trouvent eux-mêmes dans un état de décomposition. Dans les matières azotées d'une constitution bien complexe, la putréfaction (la fermentation) s'établit d'elle-même, en présence de l'eau et d'une température élevée

et continue jusqu'à ce que ces matières soient entièrement détruites; les substances non azotées, au contraire, exigent pour se métamorphoser, la présence d'un corps azoté, qui se trouve en putréfaction (en fermentation). Les substances qui se prêtent le mieux à cet effet, sont la *glaïadine*, le *gluten*, l'*albumine végétale*, enfin toutes les substances en décomposition, qu'on désigne sous le nom de *ferment*. Cependant, les matières animales en putréfaction peuvent également provoquer cette action.

La fermentation ou la putréfaction n'a lieu que dans les molécules organiques complexes, d'un ordre plus élevé. La manière dont ces éléments se comportent avec tous les agents, fait voir que la force, qui retient leurs éléments à l'état de combinaison, est extrêmement faible. Tout corps qui agit sur elles sollicite leurs éléments à se grouper autrement, de sorte qu'il en résulte de nouveaux produits, qui, pour le même mode de décomposition, présentent des différences entre eux. On peut admettre que les molécules des corps composés, auxquels appartiennent les sucres, ne sont maintenues en combinaison qu'en vertu de l'inertie de leurs éléments, et que toute altération dans l'équilibre de ces éléments les oblige à s'attirer d'après un ordre différent. C'est parmi ces causes de destruction d'équilibre, qu'il faut ranger l'influence qu'un corps en décomposition exerce sur un autre, susceptible d'éprouver le même mode de décomposition.

Le ferment est un corps en putréfaction, dont les atomes se trouvent dans un mouvement continuel.

Ce conflit des éléments, en se communiquant au sucre, détruit l'état d'équilibre de ses propres atomes. Ces derniers cessent de persister dans le même ordre et se groupent alors d'après leurs attractions spéciales. Le carbone du sucre est partagé entre l'hydrogène et l'oxigène; il se forme d'un côté un composé carburé, qui renferme la plus grande partie de l'oxigène (acide carbonique), et d'un autre côté, un autre composé carburé, contenant tout l'hydrogène (alcool). Ce mode de décomposition est le même pour toutes les substances organiques qui se trouvent en putréfaction ou qui éprouvent une métamorphose, bien entendu que les produits varient suivant la composition de ces substances.

Il est fort probable que le sucre de canne, avant de subir la fermentation vineuse, se transforme d'abord en sucre de raisin, lorsqu'il se trouve en contact avec le ferment, et que c'est, par conséquent, le sucre de raisin seul, qui se décompose en acide carbonique et alcool.

Nous avons rangé la lactine parmi les sucres, en raison du fait incontestable que ce corps disparaît dans le lait, abandonné à une température convenable, en présentant les mêmes phénomènes que ceux qui caractérisent la fermentation des autres sucres; il se dégage également dans cette transformation de l'acide carbonique, tandis qu'il reste de l'alcool dans le liquide.

Aussi est-il probable, pour ne pas dire certain, que la lactine se convertit d'abord en sucre de raisin, avant de donner lieu à ces produits, car le lait ne fermente qu'après s'être aigri, et lorsque la fermentation s'est accomplie, on trouve dans le liquide une grande quantité d'un acide organique. Or, on sait que, par l'action d'un grand nombre d'acides, le sucre de lait est transformé en sucre de raisin; on serait donc porté à croire que la même transformation s'effectue avant ou pendant la fermentation du lait.

Dans la fermentation des sucs végétaux contenant du sucre, il paraît que les éléments de certains autres principes, qui s'y trouvent dissous, prennent une part essentielle à la formation des nouveaux produits, occasionnée par l'action de l'air sur le jus de raisins, de fruits et d'autres plantes.

Les matières azotées qui s'y trouvent en dissolution, telles que le gluten, la glaïadine, l'albumine végétale, s'altèrent, et c'est alors que la décomposition du sucre s'établit et continue toute seule jusqu'à l'entière disparition de celui-ci. Une fois que le jus s'est mis à fermenter, on peut le préserver du contact de l'air, sans que, pour cela, l'action soit arrêtée. Les principes azotés du jus se précipitent constamment à l'état de *ferment*, de *levure*, et l'on trouve alors dans les liqueurs fermentées, outre l'alcool, d'autres substances, telles que l'éther œnanthique, l'huile de pommes de terre, dont la présence, avant la fermentation, ne pouvait être décelée; ces dernières sont probablement le résultat

de l'action réciproque des matières azotées du jus sur le sucre qu'il contenait.

Quant au phénomène, qu'on désigne généralement sous le nom de *fermentation visqueuse*, il est certain qu'il est la conséquence de l'action réciproque des matières dissoutes dans les sucs végétaux; la *mannite* et l'*acide lactique* en sont les principaux produits.

DE LA FERMENTATION VISQUEUSE.

Lorsqu'on expose le jus des betteraves, des carottes, des oignons et d'autres matières sucrées à une température de 30 à 40°, on remarque une effervescence assez vive; le sucre de canne se transforme alors en sucre de raisin, il se dégage de l'acide carbonique, et dès que l'action a cessé, tout le sucre est disparu. Dans le liquide, on ne trouve que des traces d'alcool, mais, par contre, une grande quantité de *mannite* et d'acide *lactique;* outre cela, on y découvre une substance, que l'alcool précipite sous la forme d'un mucilage sirupeux, très épais, possédant exactement la composition de la gomme arabique. Tous ces produits paraissent être le résultat de l'action des principes azotés et albumineux du jus sur le sucre. Sauf l'ammoniaque, on n'observe pas d'autre substance azotée dans la liqueur fermentée. Or, la gomme arabique, ou un corps ayant la même composition, renferme les éléments du sucre de canne, dans les mêmes proportions de poids et d'atomes, et la mannite, plus l'acide lactique, contiennent les éléments du sucre de raisin desséché, moins 1 atome d'oxigène. En effet :

Mannite	$C_6\ H_{14}\ O_6$
Acide lactique	$C_6\ H_{10}\ O_5$
	$C_{12}\ H_{24}\ O_{11}$

Il est donc possible que ces deux corps se forment par suite d'une désoxidation du sucre, dont 1 atome d'oxigène se serait porté sur les éléments des principes azotés.

Pour exciter la fermentation visqueuse dans le sucre pur,

on le dissout dans 20 parties d'eau, qu'on a fait bouillir préalablement avec de la levure de bière exempte de fécule, ou avec du gluten; on laisse alors séjourner cette dissolution, pendant quelque temps, à une température de 30 à 40° (DESFOSSES, PELOUZE). L'acide sulfurique, l'infusion de noix de galle et beaucoup d'autres matières empêchent la décomposition.

A cause des rapports que l'acide lactique et la mannite présentent avec le sucre, nous avons placé à sa suite l'histoire de ces deux substances.

Mannite.

Formule : $C_6 H_{14} O_6$.

D'après les analyses d'OPPERMANN et de J. L., elle est formée de :

6 at. de carbone	=	458,610 —	40,02
14 at. d'hydrogène	=	87,356 —	7,62
6 at. d'oxigène	=	600,000 —	52,36
1 at. de mannite	=	1145,966 —	100,00

Cette substance tire son nom de la *manne,* dont elle constitue la plus grande partie.

Elle se rencontre en outre dans les sucs exsudés par plusieurs cerisiers et pommiers, dans différentes espèces de champignons, dans certaines racines, telles que le céleri, dans le sucre de betterave qui a fermenté à une température élevée; on l'obtient aussi comme produit de la transformation de l'amidon en sucre de raisin par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

Dans sa préparation, on utilise la facilité avec laquelle elle cristallise dans l'alcool. A cet effet, on traite les matières qui renferment de la mannite par de l'alcool bouillant. Celui-ci la dépose par le refroidissement presque en totalité en petits cristaux déliés. Quelques cristallisations successives suffisent pour l'obtenir parfaitement pure.

Pour retirer la mannite du suc de betterave fermenté, on évapore ce dernier jusqu'à consistance sirupeuse, quand la fermentation visqueuse est terminée, et on le mêle avec un volume égal d'alcool bouillant. Il se sépare alors un mucilage épais et visqueux et l'alcool fournit, par l'évaporation, la mannite en cristaux fortement colorés ; on les purifie comme précédemment.

La mannite cristallise de l'alcool ordinairement en prismes quadrangulaires, anhydres, minces, incolores, transparents et doués d'un éclat soyeux ; elle cristallise de l'eau en prismes très volumineux également anhydres. Elle a une saveur légèrement sucrée, est très soluble dans l'eau, se dissout peu dans l'alcool à froid, et beaucoup à chaud. La dissolution aqueuse de mannite ne peut pas être mise en fermentation par des matières putrescentes.

Elle fond par la chaleur sans perdre de son poids, et se réduit en un liquide incolore, qui, par le refroidissement, se prend en masse cristalline.

L'acide nitrique la convertit en acide oxalique et acide saccharique, et non pas en acide mucique. Le permanganate de potasse la transforme en oxalate de potasse. L'acide arsenique concentré lui communique une couleur rouge brique. La dissolution aqueuse de mannite dissout l'oxide de plomb.

Acide lactique.

Formule de l'acide combiné à l'oxide de zinc : $C_6\ H_{10}\ O_5$. Symbole $= \bar{L}$; acide hydraté : $C_6\ H_{10}\ O_5 + aq. = \bar{L}\ aq.$; acide sublimé : $C_6\ H_8\ O_4$. L'acide combiné à l'oxide de zinc est composé de :

6 at. de carbone	=	458,610	—	44,89
10 at. d'hydrogène	=	62,397	—	6,11
5 at. d'oxigène	=	500,000	—	49,00
1 at. d'acide lactique	=	1021,007	—	100,00
1 at. d'eau	=	112,479	—	9,91
1 at. d'hydrate d'acide lactique	=	1133,486	—	209,91

L'acide lactique a été découvert par SCHEELE dans le petit-lait. BRACONNOT l'a décrit autrefois sous le nom d'*acide nancéique.* Il a été retrouvé par BERZÉLIUS dans plusieurs liquides animaux, et en particulier dans l'urine de l'homme (HENRY). Il se forme dans le lait pendant qu'il s'aigrit, par la fermentation de plusieurs sucs végétaux et par la putréfaction de certaines matières animales. L'acide qu'on trouve dans le suc fermenté des betteraves et des navets, dans la choucroûte, dans les extraits fermentés de riz et de noix vomique, dans la jusée des tanneurs, et dans plusieurs autres préparations encore, est en grande partie de l'acide lactique pur.

Pour isoler l'acide lactique, on dissout le lactate de baryte dans l'eau et on le décompose par l'acide sulfurique étendu, en ajoutant ce dernier avec précaution. On sépare la liqueur du précipité et on la place dans le vide avec de l'acide sulfurique concentré, en favorisant l'évaporation de l'eau, à l'aide d'une douce chaleur. On obtient ainsi de l'hydrate d'acide lactique, auquel on fait subir une seconde purification, en le dissolvant dans l'éther, et enlevant ce dernier par l'évaporation.

L'hydrate d'acide lactique est un liquide sirupeux incolore ; sa densité est de 1,215 à 20° ; il est doué d'une saveur acide, très prononcée, qui est peu sensible lorsque l'acide est dilué. Il attire l'humidité de l'air, et se mêle avec l'alcool et l'éther. A 250°, il se décompose ; le produit le plus remarquable de cette décomposition est un corps blanc cristallin, auquel on a donné le nom d'*acide lactique sublimé* ou *concret.*

La plus grande partie de l'acide se convertit en ce nouveau corps, qui se sublime sous forme de cristaux blancs éclatants ; ces cristaux s'obtiennent à l'état de pureté, quand on les exprime entre des doubles de papier joseph et qu'on les dissout dans l'alcool bouillant. Le nouvel acide se précipite par le refroidissement, sous forme de tables rhomboïdales d'une blancheur éclatante, qui entrent en fusion à 107°, et se subliment à 250° sans s'altérer, en répandant des vapeurs blanches, irritantes et inflammables. Ces cristaux ont une saveur légèrement acide, se dissolvent très lentement dans l'eau froide, très facilement dans l'eau bouillante et attirent l'humidité de l'air. Les dissolutions fournissent, par l'éva-

poration, un sirop épais qui possède toutes les propriétés et la même composition que l'hydrate d'acide lactique ; elles ne donnent plus de cristaux. Ce qu'il y a de plus remarquable dans ce corps est sa composition, qui s'exprime par la formule $C_6 H_8 O_4$; il se distingue donc de l'acide lactique ordinaire, par les éléments de 2 atomes d'eau qu'il contient en moins, ce qui explique suffisamment la manière dont il se forme. Du reste, sa conversion en acide hydraté par l'ébullition de sa solution aqueuse, prouve bien que cette composition est exacte.

Dans les combinaisons connues que l'acide lactique forme avec les bases, 1 seul atome d'eau de l'acide hydraté est séparé et remplacé par 1 équivalent d'oxide métallique ; l'acide lui-même est regardé comme anhydre dans ces combinaisons. Dès lors, il paraît que l'acide concret, qui est de l'acide hydraté moins 2 atomes d'eau, est un produit de la décomposition de l'acide anhydre, qui a encore abandonné les éléments de 1 atome d'eau. Cette question ne pourra être décidée que par de nouvelles recherches sur les propriétés de l'acide concret et par une étude approfondie des lactates en général. Du reste, il est toujours assez curieux que des 2 atomes d'eau que l'acide concret reprend par l'ébullition de sa solution aqueuse, on ne puisse en déplacer qu'un seul par des oxides métalliques, celui de zinc, par exemple.

L'acide lactique dissout une quantité considérable de phosphate de chaux, récemment précipité, propriété qui manque à l'acide acétique ; il coagule le blanc d'œuf ; il se dissout dans le lait froid sans l'altérer, mais il le coagule quand on fait bouillir le mélange.

Lactates.

Dans les lactates neutres, l'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par 1 équivalent d'oxide métallique ; on ne connaît point de lactates acides, mais il paraît qu'il existe des sels basiques, qui n'ont pas été étudiés.

La formule générale des lactates neutres est :

$$\bar{L}, MO.$$

Ils sont tous solubles dans l'eau. Le peu de solubilité du sel de

zinc dans l'eau froide a été mise à profit par BRACONNOT pour préparer un lactate exempt de sels étrangers.

Le *lactate d'oxide d'éthyle* n'a pas encore été obtenu.

Lactate d'urée. — Formule : $\bar{L}$, C_2 O_2 N_4 H_8 (CAP et HENRY).

Il a été découvert dans l'urine par CAP et HENRY.

On peut obtenir cette combinaison directement par double décomposition du lactate de chaux avec l'oxalate d'urée, en séparant l'oxalate de chaux au moyen du filtre, et évaporant la liqueur à une douce chaleur ; vers la fin on la fait cristalliser dans le vide à côté d'un bocal d'acide sulfurique concentré.

Pour extraire cette combinaison de l'urine, il faut évaporer celle-ci jusqu'à consistance sirupeuse, ajouter du carbonate de chaux pour neutraliser l'acide libre, filtrer pour séparer les sels qui se sont déposés par le refroidissement, et évaporer la liqueur claire au bain-marie, jusqu'à ce qu'on obtienne un dépôt cristallin. On traite alors le tout par un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie d'éther, et on fait digérer à une douce chaleur. Le lactate d'urée se dissout dans cette liqueur et s'obtient par l'évaporation en aiguilles prismatiques, jaunâtres, qu'on décolore au moyen du charbon et par de nouvelles cristallisations.

Ce sel cristallise en aiguilles hexagones incolores, douées d'une saveur fraîche et piquante, et attirant l'humidité de l'air. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'éther. A une chaleur modérée, il entre en fusion et se volatilise sans altération. Quand on le chauffe rapidement, il se décompose en laissant un résidu charbonneux.

D'après les recherches de CAP et HENRY, le lactate d'urée se distingue de l'oxalate et du nitrate d'urée, en ce que ces derniers renferment encore 1 atome d'eau de combinaison qui manque dans le lactate.

Les *lactates d'ammonium,* de *potasse* et de *soude* sont déliquescents et n'affectent pas de forme régulière.

Lactate de baryte. — On l'obtient en précipitant le lactate de zinc par de l'eau de baryte ; il est très soluble dans l'eau et présente, à l'état sec, une masse demi-transparente non cristalline. Il est employé pour la préparation de l'acide lactique.

Lactate de chaux. — D'après CORRIOL, la noix vomique renferme ce sel tout formé.

On l'obtient en faisant une infusion aqueuse de noix vomique, évaporant jusqu'à consistance sirupeuse et traitant ce résidu par l'alcool bouillant qui dissout le lactate de chaux. On enlève l'alcool par distillation ; après quelque temps de repos, la liqueur concentrée dépose le sel en question, sous forme de petits cristaux grenus, qu'on n'a plus qu'à purifier par du charbon et de nouvelles cristallisations.

La noix vomique renferme 2 à 3 pour cent de lactate de chaux.

On retire facilement le lactate de chaux du petit-lait aigri, en l'évaporant jusqu'à consistance sirupeuse, traitant le résidu par l'alcool, et saturant la liqueur alcoolique, qui renferme tout l'acide lactique, par de l'hydrate de chaux ou par de la craie. Au bain-marie, on distille ensuite l'alcool jusqu'à siccité, on reprend le résidu par un peu d'eau et on fait cristalliser (HENRY).

Le lactate de chaux cristallise en aiguilles incolores, groupées autour d'un centre commun; celles-ci se dissolvent plus facilement dans l'eau bouillante que dans l'eau froide et renferment 29,5 pour cent = 5 atomes d'eau de cristallisation, qui s'échappent quand on chauffe le sel de manière à le faire fondre.

Lactate de zinc. — Le meilleur procédé pour obtenir ce sel consiste à épuiser de la choucroûte par de l'eau bouillante, et à saturer la décoction par du carbonate de zinc, tant qu'il y a effervescence. Après avoir filtré la liqueur, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Les cristaux qu'on obtient sont décolorés par du charbon et purifiés par des cristallisations réitérées. On procède de la même manière pour préparer ce sel avec du petit-lait aigri ou du jus de betteraves, avec la différence néanmoins qu'il faut d'abord évaporer ces liquides jusqu'à consistance sirupeuse et les mêler avec de l'alcool, qui s'empare de l'acide lactique, en séparant le mucilage, le sucre de lait et d'autres matières étrangères. Après avoir enlevé l'alcool par distillation, on continue comme précédemment.

Le lactate de zinc cristallise par le refroidissement de sa dissolution bouillante, en prismes à quatre pans, qui se terminent par des sommets tronqués obliquement; ils renferment 3 atomes

d'eau. L'alcool produit dans la dissolution aqueuse un précipité blanc d'un sel basique, qui se dissout dans l'eau et cristallise ; il paraît renfermer 3 atomes d'oxide de zinc. Cependant cette composition mérite encore d'être confirmée.

Les lactates d'*alumine*, de *nickel*, de *plomb* et de *mercure* sont très solubles dans l'eau, et ne cristallisent pas sous forme régulière.

Le *lactate de magnésie* cristallise en petits feuillets renfermant 3 atomes d'eau ; il exige pour se dissoudre 30 parties d'eau froide.

Les *lactates de protoxide de fer :* $\bar{L}$, Fe O, 3 *aq.*, d'*oxide de cuivre :* $\bar{L}$, Cu O, 2 *aq.*, et d'*argent,* sont cristallisables.

MÉTHYLE.

Formule : $C_2 H_6$; symbole : Me.
Il renferme en 100 parties :

2 at. de carbone	= 152,870	—	80,327
6 at. d'hydrogène	= 37,438	—	19,673
1 at. de méthyle	= 190,308	—	100,000

Nous avons donné le nom de *méthyle* au radical hypothétique de l'esprit de bois et de ses combinaisons ; il est analogue à l'éthyle par son caractère chimique, mais il en diffère essentiellement par sa composition.

On obtient les combinaisons de méthyle avec l'oxigène, le chlore, l'iode et le brome, en traitant l'hydrate d'oxide de méthyle par l'acide sulfurique, et les hydracides correspondants du chlore, du brome et de l'iode.

Toutes les combinaisons de méthyle peuvent s'obtenir au moyen de l'esprit de bois, qui a été découvert le premier par Taylor dans les produits de la distillation sèche du bois.

C'est aux travaux importants de Dumas et Péligot que nous devons la connaissance de sa nature chimique, de sa composi-

tion et de différentes combinaisons qu'il peut former. Aussi, tout ce que nous allons dire à ce sujet est tiré du mémoire de ces chimistes (*Annales de chimie,* tome 58, page 5).

Oxide de méthyle.

Formule : $C_2\ H_6\ O = Me\ O$ (Dumas et Péligot, Kane).
Synonymes : *hydrate de méthylène, éther méthylique.*
Composition :

2 at. de carbone	= 152,870	—	52,66
6 at. d'hydrogène	= 37,438	—	12,90
1 at. d'oxigène	= 100,000	—	34,44
1 at. d'oxide de méthyle	= 290,308	—	100,00

On le prépare en distillant un mélange de volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'esprit de bois. On fait passer les gaz qui se dégagent, d'abord à travers du lait de chaux, et ensuite dans plusieurs flacons tubulés remplis d'eau pure. Cette dernière se charge de l'oxide de méthyle. En chauffant légèrement les dissolutions aqueuses, elles abandonnent l'oxide de méthyle qu'on recueille sur du mercure. On le prive de l'humidité et de l'hydrate d'oxide de méthyle qu'il peut avoir entraîné, en le laissant en contact avec de la potasse caustique.

C'est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée fort agréable; il est très inflammable et brûle avec une flamme bleu pâle. Un froid de — 16° ne le liquéfie pas. Il se dissout dans l'eau, en lui communiquant une odeur éthérée et une saveur piquante; 1 volume d'eau en dissout 37 volumes. Dans l'alcool, il se dissout en proportion beaucoup plus grande, de même dans l'hydrate d'oxide de méthyle et dans l'acide sulfurique concentré; ce dernier l'abandonne de nouveau quand on ajoute de l'eau au mélange.

Lorsqu'on introduit dans un ballon, soigneusement refroidi, du gaz oxide de méthyle et des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, ces deux corps se combinent en formant du sulfate neutre d'oxide de méthyle (Regnault).

En se combinant avec les oxacides, l'oxide de méthyle peut former des sels neutres et des sels acides. Il renferme les mêmes éléments, combinés dans le même rapport relatif que l'alcool; cependant sa molécule est moitié moins grande, et la densité de sa vapeur est de 1,605, ce qui représente 2 volumes, tandis que l'alcool en représente 4. Le calcul donne pour la densité du gaz oxide de méthyle le nombre : $\frac{3,1405}{2} = 1,570$.

Hydrate d'oxide de méthyle.

Formule : $C_2\,H_6\,O$, *aq.* = Me O, *aq.*
Synonymes : *esprit de bois, hydrate de méthylène.*
D'après Dumas et Peligot, il renferme :

2 at. de carbone	= 152,870	—	37,97
8 at. d'hydrogène	= 49,910	—	12,40
2 at. d'oxigène	= 200,000	—	49,63
1 at. d'hydrate d'oxide de méthyle	= 401,780	—	100,00

L'esprit de bois du commerce est très impur; il renferme, outre l'hydrate d'oxide de méthyle, qui y entre pour la plus grande partie, de l'acétone et plusieurs autres liquides inflammables.

Pour purifier l'esprit de bois, on utilise la propriété qu'il possède de former une combinaison avec le chlorure de calcium, qui ne l'abandonne que difficilement à la température de l'ébullition de l'eau. A cet effet, on introduit dans une cornue l'esprit de bois brut avec un excès de chlorure de calcium, et l'on distille le mélange au bain-marie, tant qu'il se dégage des matières volatiles. On ajoute ensuite au résidu un volume d'eau égal à celui de l'esprit de bois employé, et on continue à distiller au bain-marie. Le produit qui passe alors est de l'hydrate d'oxide de méthyle pur, entraînant un peu d'eau, qu'on enlève par une nouvelle rectification sur de la chaux vive.

Il arrive quelquefois que les premières gouttes d'hydrate d'oxide de méthyle anhydre qui passent, se troublent quand on y ajoute de l'eau; il faut dans ce cas changer de récipient.

L'esprit de bois est un liquide très fluide, incolore, d'une

odeur empyreumatique particulière, rappelant à la fois celle de l'alcool et de l'éther acétique. Il est très inflammable et brûle avec une flamme pâle. Il se mêle avec l'eau sans la troubler, et en toutes proportions avec l'alcool et l'éther ; il est sans réaction sur les couleurs végétales. Il bout à 66,5° sous la pression de 0,761 (DUMAS), et à 60° sous la pression de 0,774 (KANE). Sa pesanteur spécifique est égale à 0,798, à la température de 20° C. La densité de sa vapeur est de 1,120, nombre qui représente 4 volumes ; le calcul donne $\frac{4,4411}{4} = 1,11$.

Quand on distille l'hydrate d'oxide de méthyle avec du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique, ou qu'on met sa vapeur en présence de noir de platine et d'air, on obtient une série de produits oxigénés, parmi lesquels on remarque l'*acide formique* et le *formométhylal.*

Un excès d'acide nitrique concentré convertit l'esprit de bois, à l'aide de la chaleur, en eau et acide oxalique ; en ajoutant au mélange du nitrate d'argent et évaporant pour chasser l'acide nitrique, on obtient un résidu blanc d'oxalate d'argent.

Le chlore décompose facilement l'esprit de bois, en donnant naissance à différents produits chlorés.

Mis en contact avec du potassium, l'esprit de bois dégage de l'hydrogène pur ; il se forme alors une combinaison d'oxide de potassium avec l'oxide de méthyle, qui reste en dissolution (BOECKMANN). Les faits que LOEWIG a avancés sur l'action du potassium sur l'esprit de bois (*Répert. de chimie*, tome 4) sont controuvés.

L'hydrate d'oxide de méthyle dissout, à l'aide de la chaleur, de petites quantités de soufre et de phosphore, et beaucoup de résines ; il se mêle avec la plupart des huiles essentielles, et forme des combinaisons cristallines avec la baryte, la chaux et le chlorure de calcium.

Combinaison d'hydrate d'oxide de méthyle et de baryte. — Formule : *Me* O, *aq.* + *Ba* O (DUMAS).

La baryte pure se dissout facilement dans l'hydrate d'oxide de méthyle, en développant beaucoup de chaleur ; la dissolution brunit à l'air. Évaporée dans le vide, elle dépose des aiguilles douées d'un éclat soyeux, qui fondent par la chaleur. Lorsqu'on

les calcine à une température plus élevée, ils laissent un résidu de carbonate de baryte et de charbon. Au commencement de cette décomposition, il se dégage de l'esprit de bois, plus tard un corps huileux. Cette combinaison renferme, d'après DUMAS et PÉLIGOT, 70,5 pour cent de baryte, d'où l'on déduit la formule ci-dessus indiquée.

Combinaison d'hydrate d'oxide de méthyle et de chlorure de calcium. — Formule : $2\,(Me\,O,\,aq.) + Cl_2\,Ca$ (KANE).

L'hydrate d'oxide de méthyle dissout le chlorure de calcium avec une grande facilité, en s'échauffant considérablement ; quand la dissolution est concentrée, elle se prend par le refroidissement, en masse cristalline ; à un moindre degré de concentration, on obtient, dans les mêmes circonstances, de grandes tables hexagones, qui se liquéfient à l'air humide. Lorsqu'elles ont été séchées dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré, elles laissent par la calcination un résidu de 46,7 pour cent de chlorure de calcium. L'eau décompose cette combinaison, en séparant l'hydrate d'oxide de méthyle.

COMBINAISONS DU MÉTHYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES ET AVEC LE SOUFRE.

Les combinaisons du méthyle avec le chlore, le brome et l'iode s'obtiennent ou bien directement, en faisant agir un hydracide sur l'hydrate d'oxide de méthyle, ou bien en distillant un mélange de sulfate d'oxide de méthyle avec un sel haloïde métallique correspondant.

Dans le premier cas, l'oxigène de l'oxide de méthyle se combine avec l'hydrogène de l'hydracide, pour former de l'eau, tandis que le corps halogène prend sa place. Ainsi, par exemple, l'acide chlorhydrique, en se décomposant avec l'hydrate d'oxide de méthyle, donne du chlorure de méthyle et 2 équivalents d'eau :

$$\begin{array}{r|l} Cl_2 & H_2 \\ \hline Me & O + aq. \end{array}$$

Dans l'autre cas, le métal du sel haloïde s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'oxide de méthyle, pour former un oxide métallique qui, à son tour, se combine avec l'acide sulfurique, tandis que le corps halogène s'empare du méthyle mis en liberté : ainsi, en traitant du sulfate d'oxide de méthyle par du fluorure de potassium, on obtient du sulfate de potasse et du fluorure de méthyle :

SO_3, O	Me
K	F_2

Les combinaisons du méthyle avec les corps halogènes sont sans réaction sur les couleurs végétales ; l'eau ne les altère pas et les alcalis caustiques aqueux ne les décomposent que très difficilement. Les dissolutions des alcalis dans l'alcool ou l'esprit de bois, les décomposent au contraire en sels haloïdes métalliques et hydrate d'oxide de méthyle. Les dissolutions métalliques n'indiquent pas la présence des corps halogènes dans les dissolutions de ces combinaisons dans l'alcool ou l'esprit de bois.

Elles sont très inflammables ; l'hydracide du corps halogène est un produit constant de leur combustion. Ainsi, le chlorure de méthyle dégage de l'acide chlorhydrique. Quand on les fait passer à travers un tube incandescent, elles se décomposent en hydracide du corps halogène, carbures d'hydrogène gazeux et inflammables, et résidu de charbon.

Chlorure de méthyle.

Formule : $C_2 H_6 + Cl_2 = Me Cl_2$ (DUMAS et PELIGOT).
Synonyme : *hydrochlorate de méthylène.*
Composition :

1 at. de méthyle	= 190,308 —	30,09
1 équiv. de chlore	= 442,650 —	69,91
1 at. de chlor. de méthyle	= 632,958 —	100,00

Le meilleur procédé pour obtenir cette combinaison à l'état de

pureté, consiste à distiller du sulfate d'oxide de méthyle avec du sel marin, ou bien un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et d'hydrate d'oxide de méthyle. On recueille les produits de la distillation sous l'eau, qui retient l'acide sulfureux, l'hydrate d'oxide de méthyle et l'oxide de méthyle, qui se dégagent accidentellement. C'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée; l'eau en dissout 2,8 fois son volume à la température de 16° et sous la pression de 0,765. Il brûle avec une flamme blanche au milieu et verte sur les bords. Sa densité est égale à 1,7378, c'est-à-dire à 4 volumes; le calcul donne $\frac{6{,}9189}{4}=1{,}729$. Il ne se liquéfie pas à un froid de 18° au-dessous de zéro.

D'après Regnault, le chlore, sous l'influence des rayons solaires, décompose le chlorure de méthyle en acide hydrochlorique et de nouveaux composés chlorés (voir *Combinaisons de formyle avec le chlore* et *Action du chlore et des autres corps halogènes sur le méthyle*).

Iodure de méthyle.

Formule : M*e* J_2 (Dumas et Péligot).
Synonyme : *hydriodate de méthylène.*
Il renferme :

1 at. de méthyle	=	190,308	—	10,77
1 équiv. d'iode	=	1579,500	—	89,23
1 at. d'iodure de méthyle	=	1769,808	—	100,00

On le prépare en distillant un mélange de 12 à 15 parties d'hydrate d'oxide de méthyle, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore qu'on ajoute peu à peu par petits fragments. En versant de l'eau dans la liqueur passée dans le récipient, on obtient l'io dure de méthyle, qui se sépare immédiatement; on le purifie par de nouvelles distillations sur du chlorure de calcium et du massicot.

L'iodure de méthyle est un liquide incolore, brûlant difficilement; il bout entre 40 et 50°; son poids spécifique est de 2,237 à 21° C.

Fluorure de méthyle.

Formule : Me, F_2 (Dumas et Péligot).

On l'obtient en distillant du sulfate d'oxide de méthyle avec du fluorure de potassium. C'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée agréable ; sa densité est égale à 1,186 ; il est assez inflammable et brûle avec une flamme bleue. L'eau en dissout une fois et demie son volume.

Cyanure de méthyle.

On le prépare en distillant le sulfate d'oxide de méthyle avec du cyanure de potassium ou du cyanure de mercure. C'est un liquide éthéré, insoluble dans l'eau (Dumas et Péligot).

Sulfure de méthyle.

Formule : $C_2 H_6 S = Me S$ (Regnault).

On le prépare facilement par double décomposition, en faisant réagir du chlorure de méthyle sur une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. A cet effet, on place ce dernier dans une cornue tubulée munie d'une allonge et d'un récipient ; on fait arriver par la tubulure un courant de chlorure de méthyle. Quand la dissolution en paraît saturée, on chauffe légèrement la cornue, en maintenant le courant de gaz chlorure de méthyle ; il se condense alors dans le récipient, qu'il faut avoir soin de refroidir convenablement, un liquide volatil qui est le composé en question. Après l'avoir lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, on le distille sur du chlorure de calcium.

En distillant un sulfure alcalin avec du sulfate d'oxide de méthyle, on obtient également un liquide éthéré d'une odeur alliacée, désagréable, qui ne paraît être autre chose que du sulfure de méthyle (Dumas et Péligot).

Le sulfure de méthyle est un liquide très mobile, d'une odeur extrêmement désagréable. Sa pesanteur spécifique est de 0,845 à 21° C. ; il bout à 41°. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 2,115, représentant 2 volumes ; le calcul donne le nombre $\frac{4,3164}{2} = 2,158$ (Regnault).

Le chlore attaque très vivement ce corps et le transforme en plusieurs nouveaux corps (voir *Produits de décomposition du méthyle et de ses dérivés*).

Sulfhydrate de sulfure de méthyle.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'une dissolution de sulfate double d'oxide de méthyle et de potasse avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient un corps doué d'une grande volatilité et d'une odeur analogue à celle de la combinaison correspondante d'éthyle. Il se présente comme un liquide incolore, plus léger que l'eau; il bout à 21°, et se comporte avec l'oxide de mercure et de plomb comme le sulfhydrate de sulfure d'éthyle. La combinaison de mercure cristallise dans l'alcool en feuillets d'un blanc éclatant, qui n'entrent pas en fusion à 100° (W. GRÉGORY).

SELS OXIGÉNÉS DE MÉTHYLE.

En se combinant avec les oxacides, l'oxide de méthyle donne naissance à des sels neutres et à des sels acides.

Dans les sels neutres, l'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par 1 équivalent d'oxide de méthyle. Les sels acides sont des combinaisons formées par 1 équivalent du sel neutre et 1 équivalent de l'hydrate de l'acide

Les sels d'oxide de méthyle présentent, avec les solutions métalliques, les mêmes réactions que les sels d'oxide d'éthyle correspondants; ainsi, en connaissant l'histoire de ces derniers, il est facile d'en déduire celle des composés de méthyle.

Les oxides métalliques anhydres ne les altèrent pas, tandis que les alcalis hydratés les décomposent avec beaucoup de facilité. LOEWIG avait annoncé que, dans ce cas, il ne se forme pas d'hydrate d'oxide de méthyle; cependant les expériences de MALAGUTI et celles de BOECKMANN prouvent que cette assertion est tout à fait erronée.

Sulfate neutre d'oxide de méthyle.

Formule : MeO, SO_3 (DUMAS et PÉLIGOT).
Synonyme : *Sulfate de méthylène.*

Composition :

1 at. de méthyle	= 190,308	—	24,3
1 at. d'oxigène	= 100,000	—	12,5
1 at. d'acide sulfurique	= 501,160	—	63,2
1 at. de sulfate d'oxide de méthyle	= 791,468	—	100,00

Quand on met en présence l'acide sulfurique concentré avec l'hydrate d'oxide de méthyle, il se passe une réaction analogue à celle qui a lieu avec le même acide et l'alcool, c'est-à-dire il y a formation de bisulfate d'oxide de méthyle, qui, par la chaleur, se décompose en se charbonnant en acide sulfureux, oxide de méthyle et sulfate neutre d'oxide de méthyle. La quantité de sulfate neutre d'oxide de méthyle qu'on en retire est d'autant plus grande, qu'on emploie plus d'acide sulfurique.

Tous les autres phénomènes qu'on observe dans cette opération, sont les mêmes que ceux qui se présentent dans la décomposition de l'alcool par l'acide sulfurique.

Nous avons déjà dit plus haut que le gaz oxide de méthyle se combine directement avec l'acide sulfurique anhydre, pour former du sulfate neutre d'oxide de méthyle (Regnault).

Lorsqu'on veut préparer du sulfate neutre d'oxide de méthyle, il convient de distiller 1 partie d'hydrate d'oxide de méthyle avec 8 à 10 parties d'acide sulfurique. Dans le récipient, on recueille du sulfate neutre de méthyle, insipide, sous forme d'un liquide huileux. On lave celui-ci avec de l'eau froide, pour lui enlever l'acide sulfurique ; on le sèche ensuite au moyen du chlorure de calcium, et pour le délivrer de l'acide sulfureux, on le rectifie sur de la chaux vive.

C'est un liquide incolore, d'une odeur alliacée ; sa pesanteur spécifique est de 1,324 à 22° C. Il bout à 188° C. sous la pression de 0,761 et distille sans altération. La densité de sa vapeur est de 4,3634 ; il se compose donc de volumes égaux d'acide sulfurique anhydre et d'oxide de méthyle, condensés en un seul.

Il est décomposé très lentement par l'eau froide et très vite au contraire par l'eau bouillante ; il se forme dans ce cas du bisulfate d'oxide de méthyle et de l'hydrate d'oxide de méthyle. On peut le

distiller sur des alcalis anhydres ou des oxides métalliques insolubles, sans qu'il s'altère; mais les alcalis hydratés le détruisent immédiatement, en donnant naissance aux mêmes produits que l'on obtient par l'ébullition dans l'eau, avec la différence que l'alcali se combine avec le bisulfate d'oxide de méthyle, pour former un sel double.

Chauffé dans une cornue avec un chlorure métallique, avec du cyanure de potassium, ou avec un benzoate, un succinate ou un autre sel à base d'alcali, il se décompose en chlorure ou cyanure de méthyle, ou bien en benzoate ou succinate d'oxide de méthyle, produits qui passent dans le récipient.

En présence de l'ammoniaque sèche ou dissoute dans l'eau, il se convertit en *sulfaméthylane.*

On peut employer ce composé pour préparer toutes les autres combinaisons d'oxide de méthyle.

Bisulfate d'oxide de méthyle.

Formule : $Me\,O$, *aq.*, $2\,SO_3$.

Synonyme : *acide sulfométhylique.*

Cette combinaison se forme quand on mêle de l'acide sulfurique concentré avec de l'hydrate d'oxide de méthyle, ou bien qu'on dissout le sulfate neutre dans l'eau bouillante. Elle a été découverte en même temps par DUMAS et PÉLIGOT et par KANE.

On se la procure facilement en traitant le sulfate double d'oxide de méthyle et de baryte par l'acide sulfurique étendu, ajouté par petites portions. On filtre le mélange et on évapore le liquide passé dans le vide sur de l'acide sulfurique.

On obtient cette combinaison avec la même facilité, en décomposant le sulfate double d'oxide de méthyle et de plomb par l'hydrogène sulfuré.

La meilleure manière de l'obtenir très pur consiste à abandonner à l'évaporation spontanée la dissolution du sulfate neutre dans l'eau bouillante.

C'est un liquide sirupeux, incolore, très acide, qui, dans l'air sec, se prend en une masse composée d'aiguilles blanches.

La combinaison obtenue au moyen du sel de baryte se décompose dans le vide, en dégageant de l'acide sulfureux; celle qu'on obtient au moyen de sulfate neutre est plus stable. La chaleur accélère cette décomposition.

Elle se mêle en toutes proportions avec l'eau, et se dissout dans l'alcool.

Mise en contact avec les bases, elle se combine avec elles et forme des sels doubles, dans lesquels l'eau d'hydrate de l'acide est remplacée par 1 équivalent d'oxide métallique.

Tous ces sels doubles sont solubles dans l'eau.

Sels doubles du sulfate d'oxide de méthyle.

Synonymes : *sulfométhylates.*

Les combinaisons doubles solubles que forme le bisulfate de méthyle avec les oxides métalliques, se décomposent, quand on les fait bouillir ou qu'on les évapore, en d'autres combinaisons, qui correspondent à celles que produit l'éthyle.

Soumises à la distillation sèche, elles donnent, entre autres produits, une grande quantité de sulfate neutre d'oxide de méthyle.

Le *sulfate double d'oxide de méthyle et d'oxide d'ammonium* et celui d'*oxide de méthyle et d'oxide d'éthyle* n'ont pas encore été obtenus.

Sulfate double d'oxide de méthyle et de potasse. — Formule : $Me\,O, KO, 2\,SO_3 + aq.$ (Kane).

On se procure ce sel en précipitant le sel double de baryte ou de plomb par du carbonate de potasse. Il cristallise en tables rhomboïdales, qui possèdent l'éclat de la nacre de perle et se liquéfient à l'air humide. Elles se distinguent de la combinaison correspondante de l'éthyle par l'eau de cristallisation qui manque dans cette dernière.

Quand on dissout du sulfate double d'oxide de méthyle et de potasse dans une dissolution saturée de ferrocyanure de potassium, on obtient, par l'évaporation du mélange, d'abord une quantité considérable d'un sel cristallin, jaune, insoluble dans l'alcool, et plus tard un sel blanc soluble dans l'alcool.

Ces deux sels ont été découverts par GRÉGORY; ce sont des combinaisons doubles. Le sel jaune est une combinaison de ferrocyanure de potassium avec du ferrocyanure de méthyle, et le sel blanc une combinaison de cyanure de méthyle avec du bisulfate de potasse et du sulfate double d'oxide de méthyle et de potasse. Ces deux combinaisons méritent un examen plus approfondi.

Sulfate double d'oxide de méthyle et de baryte. — Formule : $Me\,O, Ba\,O, 2\,SO_3 + 2\,aq$ (DUMAS et PÉLIGOT).

Pour le préparer, on se procure d'abord un mélange de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'hydrate d'oxide de méthyle, qu'on porte à l'ébullition; après le refroidissement, on y ajoute de l'eau. On sature la liqueur ainsi obtenue, d'abord par du carbonate de baryte, et enfin par de la baryte caustique. Après avoir enlevé l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on évapore le liquide à une douce chaleur jusqu'à cristallisation. Le sel double cristallise alors en tables à base carrée ou en lamelles incolores, transparentes, qui s'effleurissent à l'air; dans le vide, ces cristaux perdent toute l'eau de cristallisation en devenant opaques.

Ce sel sert à la préparation du bisulfate d'oxide de méthyle, et, comme il se décompose très bien avec d'autres sulfates métalliques, on peut également l'employer pour produire les autres sels doubles de bisulfate de méthyle.

Sulfate double d'oxide de méthyle et de plomb. — Formule : $Me\,O, Pb\,O, 2\,SO_3 + aq$. (KANE).

On le prépare comme le sel précédent, en saturant le mélange d'acide sulfurique et d'hydrate d'oxide de méthyle par de l'oxide de plomb; il est déliquescent. KANE est parvenu quelquefois à obtenir ce sel sous la même forme que le sel de baryte, et ayant alors 2 atomes d'eau de cristallisation.

Le *phosphate d'oxide de méthyle* n'a pas encore été préparé.

Nitrate d'oxide de méthyle.

Formule : $Me\,O, N_2\,O_5$ (DUMAS et PÉLIGOT).

Composition :

2 at. de carbone	= 152,870	—	15,8
6 at. d'hydrogène	= 37,438	—	3,8
2 at. d'azote	= 177,040	—	18,3
6 at. d'oxigène	= 600,000	—	62,1
1 at. de nitrate d'oxide de méthyle	= 967,348	—	100,0

La réaction que l'acide nitrique exerce sur l'hydrate d'oxide de méthyle n'est pas la même que celle qu'il fait éprouver à l'alcool; tandis que ce dernier en est décomposé avec une grande facilité, en donnant naissance à des produits oxigénés et à du nitrite d'oxide d'éthyle, l'hydrate d'oxide de méthyle n'en est altéré que par l'ébullition. Quand on emploie un grand excès d'acide nitrique concentré, il se forme de l'acide formique et de l'acide oxalique, mais point de nitrite ou de nitrate d'oxide de méthyle. Le nitrite d'oxide de méthyle paraît ne pas exister; le nitrate au contraire est très facile à obtenir.

A cet effet, on introduit dans une cornue 1 partie de nitrate de potasse et un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré avec 1 partie d'hydrate d'oxide de méthyle; la masse s'échauffe beaucoup et le produit en question distille, sans qu'on ait besoin de recourir à la chaleur artificielle. Il faut avoir soin de bien refroidir le récipient; il s'y condense deux liquides, dont le plus pesant est le nitrate d'oxide de méthyle; il est mélangé avec une matière très volatile, peut-être du formiate d'oxide de méthyle, qui lui communique une odeur d'acide prussique.

Pour l'obtenir pur, on le rectifie sur un excès de chlorure de calcium et de litharge; les dernières portions qui passent sont parfaitement pures.

C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée faible, d'une densité de 1,182 à 22°; il bout à 66°, s'enflamme facilement et brûle avec une flamme jaune. Quand on chauffe la vapeur de ce corps au-dessus de 120°, elle se décompose avec une violente détonation, en produisant de l'acide carbonique, de l'eau et du deutoxide d'azote.

Il est soluble dans l'eau et se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et l'hydrate d'oxide de méthyle.

Il est décomposé lentement par l'ammoniaque et la potasse

caustique aqueuse, et très rapidement par une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse; les produits qui se forment dans ce cas sont du nitrate de potasse, qui se sépare en cristaux, et de l'hydrate d'oxide de méthyle.

Carbonate d'oxide de méthyle.

Le sel neutre n'est pas connu. Les sels doubles qu'il forme avec les carbonates alcalins s'obtiennent de la même manière que les combinaisons d'éthyle correspondantes.

Oxalate d'oxide de méthyle.

Formule : $MeO, \bar{O}$ (DUMAS et PÉLIGOT).
Composition :

4 at. de carbone	= 305,740	—	41,18
6 at. d'hydrogène	= 37,438	—	5,04
4 d'oxigène	= 400,000	—	53,78
1 at. d'oxalate de méthyle	= 743,178	—	100,00

Pour l'obtenir, il faut distiller un mélange de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'hydrate d'oxide de méthyle, ou bien 2 parties d'acide sulfurique, 1 partie de bioxalate de potasse et 1 partie d'hydrate d'oxide de méthyle. On obtient dans le récipient de l'oxalate d'oxide de méthyle, qui est en partie dissous dans un excès d'esprit de bois, et en partie solide à l'état de pureté. On abandonne le tout à l'évaporation spontanée dans un endroit chaud, on presse les cristaux, qui se déposent entre des doubles de papier joseph, et on les soumet à la distillation sur de l'oxide de plomb, pour leur enlever l'acide oxalique libre.

Ce corps se présente en masse blanche, solide, transparente et brillante, formée de tables rhomboïdales; il fond à 51° et bout vers 161°. Il se dissout facilement dans l'eau, en se décomposant en hydrate d'acide oxalique et hydrate d'oxide de méthyle.

Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'hydrate d'oxide de méthyle, mieux à chaud qu'à froid. Une dissolution saturée à chaud le dépose, par le refroidissement, en grands cristaux transparents.

L'assertion de LOEWIG, que l'oxalate d'oxide de méthyle ne donne pas d'hydrate d'oxide de méthyle, quand on le traite par l'hydrate de potasse, est erronée, comme le prouvent les expériences de MALAGUTI et de BOECKMANN.

L'ammoniaque sèche convertit l'oxalate d'oxide de méthyle en *oxaméthylane;* l'ammoniaque liquide le change en oxamide et hydrate d'oxide de méthyle; la réaction est la même que celle qui a lieu avec la combinaison correspondante de l'éthyle.

Le *bioxalate d'oxide de méthyle* n'a pas encore été obtenu.

Oxalate d'oxide de méthyle et oxamide.

Formule : $C_6 H_{10} N_2 O_6 = Me O, \bar{O} + C_2 O_2, Ad$ (DUMAS et PÉLIGOT).

Synonyme : *oxaméthylane.*

Composition :

6 at. de carbone	=	458,610	—	35,5
10 at. d'hydrogène	=	62,397	—	4,8
2 at. d'azote	=	177,040	—	13,6
6 at. d'oxigène	=	600,000	—	46,1
1 at. d'oxaméthylane	=	1298,047	—	100,0

Quand on dirige un courant de gaz ammoniac sec sur de l'oxalate d'oxide de méthyle, maintenu en fusion, à l'aide d'une douce chaleur, ce dernier perd peu à peu sa fluidité et se convertit en une masse solide blanche.

On reprend la masse par l'alcool qui la dépose par l'évaporation sous forme de cristaux cubiques d'un éclat nacré.

Bisulfocarbonate d'oxide de méthyle.

Formule : $2 CS_2, Me O$.

Les combinaisons de sulfure de carbone avec l'oxide de méthyle peuvent s'obtenir de la même manière que les combinaisons correspondantes de l'éthyle.

D'après DUMAS et PÉLIGOT, on prépare le sulfocarbonate double d'oxide de méthyle et de potasse, en ajoutant de l'hydrate

de potasse à une dissolution de carbure de soufre dans l'hydrate d'oxide de méthyle.

Bicyanurate d'oxide de méthyle.

Formule : $2\,Cy_6\,O_3$, $3\,Me\,O$, $6\,aq$. (RICHARDSON).

La préparation de ce corps, ses propriétés, et les réactions qu'il présente avec d'autres combinaisons, sont parfaitement analogues à celles que nous avons décrites pour la combinaison correspondante de l'éthyle.

Benzoate d'oxide de méthyle.

Formule : $Bz\,O$, $Me\,O = C_{14}\,H_{10}\,O_3$, $C_2\,H_6\,O$ (DUMAS et PÉLIGOT).

Composition :

16 at. de carbone	=	1222,960 —	71,0
16 at. d'hydrogène	=	99,836 —	5,8
4 at. d'oxigène	=	400,000 —	23,2
1 at. de benzoate de méthyle	=	1722,796 —	100,0

La meilleure manière de se procurer ce corps consiste à distiller un mélange de benzoate de chaux ou de soude sec et de sulfate neutre d'oxide de méthyle, ou bien à distiller 2 parties d'acide benzoïque avec 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'hydrate d'oxide de méthyle.

C'est un liquide oléagineux incolore, d'une odeur balsamique, qui rappelle celle de l'huile d'amandes amères. Il est plus pesant que l'eau, et bout à 108,5° sous la pression de 0,761. Il est insoluble dans l'eau, et se mêle avec l'alcool, l'esprit de bois et l'éther.

La densité de sa vapeur est égale à 4,7506, c'est-à-dire 4 volumes; en effet le calcul donne $\frac{18{,}996}{4} = 4{,}749$.

Acétate d'oxide de méthyle.

Formule : $Me\,O$, $Ac\,O_3 = C_2\,H_6\,O$, $C_4\,H_6\,O_3$ (DUMAS et PÉLIGOT).

Composition :

6 at. de carbone	= 458,610	—	49,15
12 at. d'hydrogène	= 74,877	—	8,03
4 at. d'oxigène	= 400,000	—	42,82
1 at. d'acétate de méthyle	= 933,487	—	100,00

On obtient cet acétate, en distillant 2 parties d'hydrate d'oxide de méthyle avec 1 partie d'hydrate d'acide acétique et 1 partie d'acide sulfurique concentré, ou bien en distillant un acétate avec un mélange d'acide sulfurique concentré et d'esprit de bois. Le produit obtenu est mis en contact avec du chlorure de calcium concassé qui, en se combinant avec l'hydrate d'oxide de méthyle que le produit entraîne, sépare l'acétate d'oxide de méthyle, sous forme d'une liqueur légère.

D'après Berzélius, ce corps se trouve en abondance dans l'esprit de bois brut. Reichenbach l'ayant considéré comme une combinaison particulière, l'avait désigné sous le nom de *mésite.*

Pour l'extraire de l'esprit de bois brut, il faut traiter les premiers produits de la distillation par de l'hydrate de chaux bien pulvérisé, tant que celui-ci se colore en jaune. Il se forme alors une combinaison de chaux avec une huile empyreumatique qui se sépare en grande partie sous forme d'un précipité insoluble. La liqueur filtrée est encore colorée et renferme de la chaux ; on continue à la purifier en y versant une dissolution bouillante d'alun, jusqu'à neutralisation parfaite. La chaux et l'ammoniaque accidentelle se portent sur l'acide sulfurique, tandis que la résine et le principe colorant se précipitent avec l'alumine. En soumettant ensuite la liqueur à une nouvelle distillation, on obtient dans le récipient un liquide incolore, qu'on prive de son odeur empyreumatique, en l'agitant dans un flacon avec une huile grasse et le filtrant à travers du charbon de bouleau.

On le concentre enfin par des distillations successives et on le met en contact avec du chlorure de calcium, qui en sépare deux couches, dont la supérieure est l'acétate d'oxide de méthyle. Pour enlever l'acide qu'il peut entraîner, on le laisse en digestion, pendant quelques jours, avec de la chaux vive (Berzelius).

Le goudron qu'on retire de la distillation du bois, doit sa consistance liquide à la grande quantité d'acétate d'oxide de méthyle qu'il renferme.

L'acétate d'oxide de méthyle est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable qui rappelle celle de l'hydrate d'oxide de méthyle, et d'une saveur brûlante. Son poids spécifique est égal à 0,919 à 22° Il bout vers 58° C. sous la pression de 0,762 (DUMAS et PÉLIGOT).

La densité de sa vapeur est de 2,563, ce qui équivaut à 4 volumes, le calcul donnant $\frac{10,2328}{4} = 2,573$.

Le mésite de REICHENBACH entre en ébullition à 62°; son poids spécifique est de 0,805.

L'acétate d'oxide de méthyle dissout $^1/_2$ partie d'eau, et se se mêle avec 2 parties d'eau. Il se mêle en toutes proportions avec l'esprit de bois et l'alcool, et est séparé de ces dissolutions par une addition de chlorure de calcium ou d'hydrate de potasse. Le chlorure de calcium est soluble en très petite quantité dans l'acétate d'oxide de méthyle. Le chlore le décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique. Mêlé avec l'acide sulfurique concentré, il s'échauffe beaucoup en s'altérant.

L'hydrate de chaux le convertit en acétate de chaux et hydrate d'oxide de méthyle.

Il dissout un grand nombre de sels, d'acides végétaux, d'huiles grasses et essentielles et plusieurs résines. Il renferme les mêmes éléments combinés dans le même rapport relatif, mais autrement groupés que le formiate d'oxide d'éthyle; en effet : $C_2\,H_6\,O$, $C_4\,H_6\,O_3 = C_4\,H_{10}\,O$, $C_2\,H_2\,O_3 = C_6\,H_{16}\,O_4$.

Mucate d'oxide de méthyle.

Formule : $2\,Me\,O + \overline{Mu}$ (MALAGUTI).

16 at. de carbone	= 1222,960	—	37,95
32 at. d'hydrogène	= 199,672	—	6,20
18 at. d'oxigène	= 1800,000	—	55,85
1 at. de mucate d'ox. de méthyle	= 3222,632	—	100,00

Pour se procurer ce corps, on suit exactement le même pro-

cédé que pour la préparation du mucate d'oxide d'éthyle, en remplaçant l'alcool par l'esprit de bois.

C'est un corps blanc, solide et cristallin, qui se décompose à 163°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool et cristallise de ces dissolutions en prismes à 6 pans, à base rhombe. Les cristaux qui se forment dans l'alcool sont moins denses que ceux qui se déposent dans une dissolution aqueuse; en effet, leur poids spécifique n'est que de 1,48, tandis que les derniers pèsent 1,53. Il est très soluble dans l'eau et se dissout dans 210 parties d'alcool bouillant de 1,814.

COMBINAISONS D'OXIDE DE MÉTHYLE D'UNE CONSTITUTION INCERTAINE.

Oxichlorocarbonate d'oxide de méthyle.

Formule : $C_4\ H_6\ Cl_2\ O_4$ (Dumas et Péligot).

4 at. de carbone	=	305,740	—	25,9
6 at. d'hydrogène	=	37,438	—	3,1
2 at. de chlore	=	442,650	—	37,3
4 at. d'oxigène	=	400,000	—	33,7
1 at. d'oxichlorocarb. de méthyle	=	1185,828	—	100,0

Il se forme par le contact du gaz chloroxicarbonique avec l'hydrate d'oxide de méthyle.

La formation de ce corps, la préparation et la manière dont on le purifie sont exactement les mêmes que celles qu'on a indiquées pour la combinaison correspondante de l'éthyle.

C'est un liquide oléagineux incolore, plus pesant et plus volatil que l'eau, d'une odeur pénétrante; il est inflammable et brûle avec une flamme verte.

Dumas et Péligot en expriment la constitution par la formule :

$$C_2 \left.\begin{matrix} O_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + C_2\ H_6\ O.$$

D'après cela, il serait formé d'oxide de méthyle et d'un acide particulier.

Uréthylane. L'oxichlorocarbonate de méthyle, en contact avec l'ammoniaque liquide, paraît produire une combinaison tout à fait semblable à celle que donne l'oxichlorocarbonate d'éthyle avec le même corps ; l'action est accompagnée des mêmes phénomènes. DUMAS et PÉLIGOT ont constaté qu'il se forme dans ce cas du sel ammoniac et une masse déliquescente, cristallisable, à laquelle ils ont donné le nom d'uréthylane.

Sulfaméthylane.

Nous avons vu plus haut qu'en dirigeant un courant d'ammoniaque dans du sulfate de méthylène, le mélange s'échauffe beaucoup, et se convertit en une masse cristalline molle, qui contient une matière nouvelle que DUMAS et PÉLIGOT ont appelée sulfaméthylane. On peut aussi la produire avec l'ammoniaque liquide ; la réaction est également très vive. On obtient ainsi un liquide incolore, qui, évaporé dans le vide sec, donne de très beaux cristaux ; ils sont très déliquescents. Leur composition s'exprime par : $C_2\ H_{10}\ N_2\ S_2\ O_6$. C'est une combinaison analogue à l'oxaméthylane ; en effet, celle-ci étant représentée par :

$$C_2\ O_3,\ C_2\ H_6\ O + C_2\ O_2,\ \dot{A}d$$

la sulfaméthylane sera :

$$S\ O_3,\ C_2\ H_6\ O + SO_2,\ \dot{A}d$$

c'est-à-dire une combinaison de sulfate d'oxide de méthyle et de sulfamide.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DU MÉTHYLE ET DE SES DÉRIVÉS.

Jusqu'à présent nous manquons de recherches exactes sur les transformations du méthyle et de ses combinaisons. Quant à l'existence d'un acide correspondant à l'acide iséthionique, DUMAS et PÉLIGOT ont trouvé qu'en mettant de l'acide sulfurique anhydre en contact avec de l'hydrate d'oxide de méthyle, en ayant soin de refroidir le mélange, on obtient un acide, qui

donne avec la baryte un sel cristallisable, parfaitement identique pour la composition avec le sulfate double d'oxide de méthyle et de baryte, mais différant de ce dernier par ses propriétés chimiques.

Quand on place sous une cloche de l'hydrate d'oxide de méthyle et du noir de platine, de manière à ne pas empêcher l'accès de l'air, on remarque que l'hydrate d'oxide de méthyle éprouve une combustion lente analogue à celle que la vapeur d'alcool subit dans les mêmes circonstances. L'oxigène, que le platine condense dans ses pores, se porte sur l'hydrogène de l'oxide de méthyle, et le remplace, équivalent par équivalent; le produit final de cette oxidation consiste en une liqueur très acide, qui n'est autre chose que de l'acide formique pur.

1 équiv. d'hydrate d'oxide de méthyle	$C_2\ H_6\ O + aq.$
perd 2 équiv. d'hydrogène	H_4
Le produit restant se combine avec	$C_2\ H_2\ O + aq.$
2 équiv. d'oxigène	O_2
et donne de l'hydrate d'acide formique	$C_2\ H_2\ O_3 + aq.$

Il est manifeste qu'il existe le même rapport entre l'hydrate d'oxide de méthyle et l'acide formique, qu'entre l'alcool et l'acide acétique. On a donc toute raison de croire que l'acide formique est la combinaison oxigénée d'un radical, composé de 2 atomes de carbone et de 2 atomes d'hydrogène, et qu'on a désigné sous le nom de *formyle.* Dans la suite, nous entendrons par conséquent par formyle un corps dont la composition s'exprime par la formule : $C_2\ H_2$.

Quant aux transformations qu'éprouvent le méthyle et ses dérivés par l'action du chlore et des corps chlorurants, nous y reviendrons plus bas en parlant des composés haloïdes du formyle (voir *Combinaisons du formyle avec le chlore, le brome et l'iode*, et *Action du chlore sur le méthyle et ses dérivés ; formation de produits appartenant à la série du formyle*).

FORMYLE.

Formule : $C_2\ H_2$, Symbole $= Fo$.
Composition :

2 at. de carbone	=	152,88
2 at. d'hydrogène	=	12,48
1 at. de formyle	=	165,36

De même qu'on peut considérer l'éthyle comme une combinaison hydrogénée de l'acétyle, on peut également envisager le méthyle comme une combinaison hydrogénée du formyle.

En désignant la combinaison $C_2\ H_2$ par le symbole Fo, nous aurons :

$Fo\ H_4 =$ méthyle
$Fo\ H_4\ O =$ oxide de méthyle
$Fo\ H_4\ O + aq. =$ hydrate d'oxide de méthyle
$Fo\ O_3 + aq. =$ hydrate d'acide formique.

On n'a pas encore découvert la combinaison de formyle qui correspond à l'aldéhyde ; elle aurait pour formule :

$$C_2\ H_2\ O + aq.$$

On ne connaît pas davantage l'analogue de l'acide aldéhydique ou acéteux.

Voici en résumé les dérivés du formyle :

$C_2\ H_2\ O$	oxide de formyle inconnu
$C_2\ H_2\ O + aq.$	corps que renferme le formométhylal
$C_2\ H_2\ O_3$	acide formique anhydre
$C_2\ H_2\ O_3 + aq.$	hydrate d'acide formique
$C_2\ H_2\ Cl_6$	perchlorure de formyle (chloroforme)
$C_2\ H_2\ Br_6$	perbromure de formyle
$C_2\ H_2\ J_6$	periodure de formyle

Gregory observa le premier qu'on obtient une liqueur éthérée particulière, en distillant un mélange d'acide sulfurique, de per-

oxide de manganèse et d'hydrate d'oxide de méthyle. KANE en fit plus tard l'objet d'une étude spéciale et la décrivit sous le nom de *formométhylal*. Il prépara cette substance, mélangée avec plusieurs autres corps, en distillant 2 parties d'hydrate d'oxide de méthyle avec 3 parties d'acide sulfurique du commerce, étendu de son poids d'eau et 2 parties de peroxide de manganèse. La réaction est très violente, de sorte qu'il faut faire l'opération au bain-marie et bien refroidir le récipient. Le produit obtenu est un mélange de plusieurs liquides; son point d'ébullition est d'abord à 38°, mais peu à peu il monte jusqu'à 80°. La première liqueur qui passe à la rectification, réduit, comme l'aldéhyde, le nitrate d'argent, quand on chauffe le mélange et qu'on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque. Ensuite on recueille un liquide qui bout à 38°; c'est là le produit de KANE. Plusieurs analyses ont conduit à la formule $C_4 H_{10} O_3$, ce qui porterait à croire que ce n'est autre chose qu'une combinaison de :

1 at. d'oxide de méthyle	$C_2 H_6 O$
et 1 at. d'hydrate d'oxide de formyle	$C_2 H_2 O + H_2 O$
	$C_4 H_{10} O_3$

A l'appui de cette supposition, on pourrait invoquer la décomposition que ce corps éprouve, par une solution alcoolique d'hydrate de potasse, en formiate de potasse et hydrate d'oxide de méthyle. Cependant MALAGUTI, en examinant ce produit dans le but de déterminer la quantité d'acide formique qui se forme par cette décomposition, ne parvint jamais à en retirer plus de la moitié de celle que le calcul indique; enfin, dans le cours de ses recherches, il lui fut prouvé que le formométhylal de KANE n'est autre chose qu'un mélange de formiate d'oxide de méthyle avec un autre liquide.

Combinaison d'hydrate d'oxide de formyle avec l'oxide de méthyle.

Formule : $C_6 H_{16} O_4$ (MALAGUTI) $=$ Fo O, *aq.* $+$ 2 Me O.
Synonymes : *formométhylal* (KANE), *méthylal* (MALAGUTI).

Composition :

6 at. de carbone	= 458,610 —	45,8
16 at. d'hydrogène	= 99,836 —	7,2
4 at. d'oxigène	= 400,000 —	55,0
1 at. de méthylal	= 958,446 —	100,0

En distillant de l'esprit de bois avec un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxide de manganèse, KANE a obtenu un composé, auquel il a donné le nom de *formométhylal* et qu'il a considéré comme du formiate d'oxide d'éthyle tribasique. Mais dernièrement, MALAGUTI a fait voir que ce corps n'est autre chose qu'un mélange de formiate d'oxide de méthyle et d'une matière particulière, dont la composition s'exprime par $C_6\ H_{16}\ O_4$ et qu'il appelle *méthylal.*

Pour avoir ce dernier à l'état de pureté, on ajoute de l'eau au produit de la distillation et on le rectifie sur une lessive de potasse. On sature le nouveau produit par de l'hydrate de potasse qui en sépare alors une couche éthérée. Enfin, après avoir mélangé celle-ci avec de l'eau, on la rectifie de rechef sur une solution de potasse caustique, de sorte qu'on la purifie entièrement de formiate d'oxide de méthyle.

C'est un liquide éthéré, incolore, d'une odeur aromatique très agréable ; il se mêle avec 3 parties d'eau et en est séparé par l'hydrate de potasse et le chlorure de calcium. Il se mêle en toutes proportions avec l'hydrate d'oxide de méthyle, l'alcool et l'éther. Il entre en ébullition à 42° C., sous la pression de $0^m,761$. Sa densité est égale à 0,8551 ; il est très inflammable et brûle avec une flamme lumineuse. Les matières oxidantes le convertissent en acide formique. Le chlore le détruit en donnant entre autres produits du sesquichlorure de carbone (MALAGUTI).

D'après la formule $C_6\ H_{16}\ O_4$, qui représente 4 volumes de vapeur, on peut considérer ce corps comme une combinaison de 1 atome d'hydrate d'oxide de formyle avec 2 atomes d'oxide de méthyle $= C_2\ H_2\ O,\ H_2\ O + 2\ C_2\ H_6\ O$.

REGNAULT se représente la formation de ce corps d'une manière assez ingénieuse. Il suppose que 3 molécules d'oxide de

méthyle, formées par l'action de l'acide sulfurique sur l'hydrate d'oxide de méthyle, se groupent en une seule $= C_6 H_{18} O_3$; celle-ci, soumise à l'action oxidante du peroxide de manganèse, perd 1 atome d'hydrogène qui est remplacé par 1 atome d'oxigène, de sorte que l'on a ainsi le composé $C_6 H_{16} O_4$.

La combinaison qui correspond à celle-ci dans la série de l'acétyle est l'*acétal*, $C_8 H_{18} O_3$, que nous avons considéré comme une combinaison de 1 atome d'hydrate d'oxide d'acétyle avec 1 atome d'oxide d'éthyle $= Ac\ O$, *aq.* $+ Ae\ O$. REGNAULT interprète sa formation de la même manière que celle du corps précédent, en disant que 2 molécules d'oxide d'éthyle se groupent en une seule $C_8 H_{20} O_2$, et que celle-ci, par l'oxidation, perd 1 équivalent d'hydrogène en gagnant 1 équivalent d'oxigène; c'est au fond la même chose.

Acide formique.

Formule : $C_2 H_2 O_3 +$ *aq.*
Composition :

2 at. de carbone	= 152,875 —	32,85
2 at. d'hydrogène	= 12,479 —	2,68
3 at. d'oxigène	= 300,000 —	64,47
1 at. d'acide anhydre	= 465,354 —	100,00
1 at. d'acide anhydre	= 465,354 —	80,534
1 at. d'eau	= 112,479 —	19,466
1 at. d'hydrate d'acide formique	= 577,833 —	100,000

Nous avons déjà vu plus haut, la manière dont cet acide se produit au moyen de l'hydrate d'oxide de méthyle, formation qui nous a permis d'en déduire la constitution d'une manière satisfaisante.

Ce corps a été trouvé d'abord dans les fourmis rouges (formica rufa); c'est GEHLEN qui en reconnut la nature particulière.

DOEBEREINER fut le premier, qui le préparât à l'aide de moyens chimiques, en distillant l'acide tartrique avec de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse.

Toutes les matières végétales produisent, en s'oxidant, de l'acide formique, del 'acide carbonique et quelquefois de l'acide acétique,

quand on les distille avec de l'acide nitrique, de l'acide periodique, de l'acide iodique, de l'acide permanganique, ou avec un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique, ou d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse.

L'acide formique est en outre un des produits de la décomposition du chloral par les alcalis, et de celle des cyanures métalliques ou de l'acide cyanhydrique par les alcalis ou les acides puissants; il se forme également par la distillation de l'acide oxalique effleuri, et par la décomposition des matières organiques par l'hydrate de potasse, à une température élevée.

Pour le préparer, on introduit du formiate de plomb sec, bien pulvérisé, dans un tube de verre assez long, dont une extrémité communique avec un appareil propre à recueillir le produit, et dont l'autre communique avec un flacon, d'où se dégage de l'hydrogène sulfuré sec.

A l'aide d'une douce chaleur, on chasse l'hydrate d'acide formique dans le récipient refroidi. Il faut se garder d'élever trop la température, car le formiate se décompose sans cela, en donnant des produits sulfurés, qui n'ont pas été examinés.

Pour débarrasser l'acide formique de l'acide sulfhydrique, on n'a qu'à le faire bouillir un peu.

L'acide formique est un liquide limpide, fumant légèrement et attirant l'humidité de l'air; il a une odeur pénétrante, et cristalise, au-dessous de 0, en lamelles d'un grand éclat. Il bout à 100° sous la pression de $0^m,761$. Son poids spécifique est égal à 1,2353. La vapeur de l'acide bouillant est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

Il se mêle avec l'eau en toutes proportions; en se combinant avec une nouvelle quantité d'eau égale à celle qu'il contient déjà (20 pour cent.), il forme le second hydrate, qui possède les mêmes propriétés que le premier, avec la différence que son point d'ébullition est à 106° à $0^m,756$, qu'il ne se solidifie pas encore à — 15°, et que son poids spécifique n'est que de 1,1104 à 15°.

On obtient directement ce second hydrate en distillant avec précaution, dans un bain de chlorure de calcium, 18 parties de formiate de plomb sec avec 6 parties d'acide sulfurique étendu de 1 partie d'eau.

Les deux hydrates de l'acide formique font partie des substances les plus corrosives; une seule goutte appliquée à un endroit où la peau est délicate, suffit pour l'enflammer, au point de produire une véritable brûlure, qui suppure en causant les plus vives douleurs et qui est très difficile à guérir.

On obtient un acide moins concentré, mais également pur, en distillant 10 parties de formiate de chaux avec 8 parties d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau, proportions qui fournissent 9 parties d'un acide, dont le poids spécifique est de 1,075.

Pour préparer un acide étendu et impur, on n'a qu'à distiller avec de l'eau des fourmis broyées, ou bien, d'après EMMET, à chauffer ensemble des volumes égaux d'acide sulfurique concentré, d'eau et de froment, de seigle, ou d'amidon, jusqu'à ce que le mélange noircisse. Lorsque la masse est devenue noire, on la laisse refroidir, et après y avoir ajouté $^1/_3$ du volume total d'eau, on l'introduit dans un alambic en cuivre. La liqueur acide qu'on obtient est troublée par quelque matière oléagineuse, et contient toujours beaucoup d'acide sulfureux. En place de l'acide sulfurique, on peut prendre dans cette opération de l'acide phosphorique hydraté ou du chlorure d'étain; ce qui prouve que l'oxigène de l'acide sulfurique ne prend aucune part à la formation de l'acide formique. Toutefois on ignore la réaction en vertu de laquelle il se produit.

En distillant 1 partie d'amidon avec 4 parties de peroxide de manganèse bien pulvérisé, 4 parties d'eau et 4 parties d'acide sulfurique du commerce, on obtient un acide formique impur et étendu, d'un poids spécifique de 1,025. 100 parties de cet acide saturent 10,6 parties de carbonate de soude sec. Dès qu'on chauffe le mélange, il se manifeste un vif dégagement d'acide carbonique, de sorte que la masse se boursouffle considérablement. Par cette raison, il convient d'introduire d'abord dans l'alambic l'oxide de manganèse, l'amidon et l'eau, de chauffer le tout jusqu'à 40° et de n'y verser ensuite l'acide sulfurique que par petites portions. Lorsque le boursoufflement a cessé et que tout l'acide est ajouté, on place le chapiteau sur l'appareil, et on distille jusqu'à ce que 4 $^1/_2$ parties de liquide se trouvent dans le récipient.

Les dernières portions renferment souvent de l'acide sulfureux.

Les proportions les plus convenables pour préparer l'acide formique sur une petite échelle, dans des cornues en verre, consistent à prendre 10 parties d'amidon, 37 parties de peroxide de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique, et 30 parties d'eau. La cornue doit avoir au moins une capacité 10 fois plus grande que le volume du mélange. On obtient 3,35 parties d'un acide étendu, dont 100 parties saturent 15 parties de carbonate de soude sec.

L'acide formique est facile à reconnaître par les réactions qu'il présente avec l'acide sulfurique et les oxides d'argent et de mercure. Un excès d'acide sulfurique le décompose, sans le noircir, et avec une vive effervescence, en gaz oxide de carbone et eau, qui reste en combinaison avec l'acide sulfurique.

Quand on chauffe l'acide formique avec de l'oxide d'argent ou de mercure, il est complétement détruit; il se forme du gaz acide carbonique qui se dégage, de l'eau et du mercure ou de l'argent métallique, sans qu'aucune trace de sel de mercure ou d'argent reste dans le liquide, quand l'effervescence a cessé.

Lorsque l'acide formique renferme de l'acide acétique, ce dernier reste inaltéré dans la liqueur, en combinaison avec le protoxide de mercure.

Chauffé avec une dissolution de sublimé corrosif, il le ramène à l'état de calomel, en dégageant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

Avec les sels solubles d'argent et de mercure, l'acide formique présente les mêmes réactions qu'avec les oxides de ces métaux.

Les peroxides sont ramenés, à l'aide de la chaleur, à l'état de protoxides, qui se combinent avec l'acide formique, tandis qu'il se dégage du gaz carbonique.

Formiates.

L'acide formique a une plus grande affinité pour les bases que l'acide acétique.

Les formiates sont tous solubles dans l'eau et s'obtiennent en saturant l'acide par un oxide ou par un carbonate.

Les formiates alcalins se décomposent par la chaleur, en se charbonnant, avec dégagement de gaz inflammables et résidu de carbonate alcalin.

Dans les mêmes circonstances, les autres formiates dégagent du gaz acide carbonique, des carbures d'hydrogène et de l'eau, et laissent un résidu de charbon et d'oxide ou de métal pur.

Lorsqu'on chauffe un excès de formiate avec des dissolutions d'argent, de mercure, de platine ou de chlorure d'or, ces métaux se précipitent à l'état métallique, en produisant une vive effervescence due à de l'acide carbonique.

Ils se comportent avec l'acide sulfurique comme l'acide pur.

Les sels de sesquioxide de fer en sont colorés en rouge jaunâtre foncé.

Formiate d'ammonium. — Formule : $Fo\,O_3, Ad\,H_4\,O$.

La dissolution de ce sel devient acide quand on l'évapore, en perdant de l'ammoniaque. Il cristallise en prismes droits, à 4 pans, terminés par 4 faces. Il est très soluble dans l'eau et déliquescent. Sa saveur est fraîche et mordicante, il fond vers 120° et se volatilise à une température plus élevée, sans laisser de résidu.

Il renferme les éléments de 1 équivalent d'acide cyanhydrique et 4 atomes d'eau.

$$C_2\,H_2\,O_3, N_2\,H_8\,O = C_2\,N_2\,H_2, 4\,H_2\,O.$$

Aussi se transforme-t-il en ces deux produits, quand on fait passer sa vapeur à travers un tube incandescent (Doebereiner, Pelouze).

Formiate de mélamine. — L'acide formique dissout une quantité considérable de mélamine, et donne un liquide qui fournit, par l'évaporation, des lamelles éclatantes.

Ces cristaux perdent une partie de leur acide, quand on les expose à l'air ; cette décomposition est plus rapide à 100°.

Formiate d'oxide d'éthyle. — Formule : $Fo\,O_3, Ae\,O$.

Pour l'obtenir, on introduit dans une cornue tubulée et sèche, communiquant avec un réfrigérant, 7 parties de formiate de soude sec et un mélange de 10 parties d'acide sulfurique du commerce avec 6 parties d'alcool de 90 centièmes. La masse s'échauffe considérablement, et la plus grande partie du formiate

d'éthyle passe sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Après avoir agité le produit avec un même volume de lait de chaux pour le priver d'acide, on le laisse en digestion avec du chlorure de calcium qu'on renouvelle tant qu'il en est mouillé et qu'il devient visqueux.

C'est un liquide limpide, d'une odeur aromatique pénétrante, d'une densité de 0,912. Il bout à 53,4, sous la pression de $0^m,761$, sa saveur est fraîche et épicée. Il est soluble dans 10 parties d'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et plusieurs huiles grasses et essentielles. Il s'acidifie promptement lorsqu'on le conserve dans des flacons mal bouchés. Le gaz ammoniac sec est sans action sur lui, tandis que l'ammoniaque liquide le décompose comme les autres alcalis.

Formiate d'oxide de méthyle. — Formule : $Fo\,O_3, Me\,O$.

La préparation de cette combinaison est la même que celle du corps précédent. C'est un liquide très fluide, incolore, plus léger que l'eau ; il bout entre 36° et 38° ; son odeur rappelle celle de l'acétate d'oxide d'éthyle.

Formiate de potasse. — C'est un sel très soluble et difficile à obtenir sous forme régulière.

Formiate de soude. — Formule : $Fo\,O_3, Na + 2\,aq$. — Il cristallise en prismes à base rhombe ou en tables d'une saveur amère et salée. Ces cristaux fondent par la chaleur en perdant leur eau de cristallisation ; à une température plus élevée, ils se décomposent. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, déliquescent à l'air humide.

D'après Goebel, il possède la propriété de réduire un grand nombre d'oxides métalliques. Doebereiner a proposé de se servir de la solution de ce sel pour séparer l'argent, le mercure, le platine et le palladium, d'avec le fer, le cuivre, le manganèse, etc. ; quand on fait bouillir la solution de ces métaux avec le formiate de soude, les premiers se précipitent à l'état métallique, tandis que les autres n'en sont nullement altérés.

Formiate de baryte — Formule : $Fo\,O_3, Ba\,O$. — Ce sel s'obtient facilement en prismes transparents, d'un grand éclat, inaltérables à l'air et d'une saveur amère très prononcée. Il est soluble dans 4 parties d'eau, et insoluble dans l'alcool (Arfvedson).

Formiate de strontiane. — Formule : $Fo\,O_3, Sr\,O + 4\,aq.$ — Il cristallise en prismes à six pans, transparents, incolores, éclatants, inaltérables à l'air. La chaleur leur fait perdre 4 atomes d'eau de cristallisation (GOEBEL).

Formiate de chaux. — Formule : $Fo\,O_3, Ca\,O$. — On obtient ce sel facilement en sursaturant par du lait de chaux l'acide impur, provenant de l'amidon ou d'autres matières organiques, distillées avec de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse. L'acide sulfureux se précipite à l'état de sulfite de chaux insoluble, et la chaux en excès s'enlève par un courant d'acide carbonique. Ce sel n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid, de sorte que la meilleure manière de le faire cristalliser consiste à évaporer sa dissolution à une douce chaleur. Une dissolution concentrée de ce sel dépose par l'évaporation des aiguilles d'un blanc éclatant, qui s'effleurissent quand on les chauffe. Il se dissout dans 10 parties d'eau à 19° (GOEBEL); sa dissolution a une saveur salée, très âcre; il est insoluble dans l'alcool. On peut l'employer pour préparer de l'acide formique très pur, en le distillant avec de l'acide sulfurique plus ou moins étendu.

Formiate de magnésie. — Formule : $Fo\,O_3, Mg\,O$. — Ce sel cristallise en aiguilles déliées, éclatantes, inaltérables à l'air, anhydres, solubles dans 13 parties d'eau et insolubles dans l'alcool (GOEBEL).

Formiate d'alumine. — Formule : $3\,Fo\,O_3, Al_2\,O_3$. — L'hydrate d'alumine se dissout dans l'acide formique et donne par l'évaporation une masse gommeuse non cristalline. Sa dissolution est inaltérable à la température de l'ébullition. En ajoutant du sulfate de potasse, de l'alun, etc., elle se trouble quand on la chauffe, mais le précipité disparaît par le refroidissement. C'est une propriété que ce sel partage avec l'acétate d'alumine.

Les *formiates* de *manganèse*, de *protoxide de fer*, de *zinc*, de *cadmium*, de *nickel* et de *cobalt* sont des sels très solubles et cristallisables.

Formiate de cérium. — Formule : $Fo\,O_3, Ce\,O$ — C'est une poudre blanche, grenue et cristalline qui perd l'eau de cristallisation à 120°; à 200° elle entre dans une espèce d'ébullition et se

convertit en carbonate de cérium, sans noircir. C'est le formiate le plus insoluble ; aussi met-on ce peu de solubilité à profit pour préparer l'oxide de cérium pur, à l'aide des dissolutions qui contiennent en outre de l'oxide de fer, de la chaux, ou d'autres oxides.

Formiate de cuivre. — Il cristallise en grands prismes rhomboïdaux, très réguliers, transparents, d'une couleur bleu clair. Il s'effleurit par la chaleur.

Formiate de plomb. — $Fo\ O_3, Pb\ O$. — Quand on verse de l'acide formique dans une solution saturée d'acétate de plomb, il se forme, au bout de peu de temps, des aiguilles brillantes, groupées autour d'un centre commun ; si l'acide formique est en excès, toute la liqueur se prend en masse solide. On purifie facilement les cristaux en les lavant avec de l'eau. Ils sont anhydres, se dissolvent dans 36 à 40 parties d'eau froide, mieux à chaud. Le peu de solubilité de ce sel sert à reconnaître la présence de l'acide formique ; son insolubilité absolue dans l'alcool peut être utilisée pour séparer l'acide formique de l'acide acétique. La dissolution du formiate de plomb a une saveur sucrée. Quand on la porte à l'ébullition avec un excès de massicot, elle prend une réaction alcaline.

Formiates de protoxide et de deutoxide de mercure. — Formules : $Fo\ O_3, Hg_2\ O$ et $Fo\ O_3, Hg\ O$.

Le deutoxide de mercure bien pulvérisé se dissout dans l'acide formique à la température ordinaire, en donnant une liqueur sirupeuse, qui, à l'air sec, se prend en masse solide et cristalline. La plus faible chaleur suffit pour décomposer ce sel, tant à l'état sec qu'en dissolution ; il se dégage alors de l'acide carbonique, de l'acide formique est mis en liberté, et le sel de deutoxide est ramené à l'état de protoxide.

Quand on chauffe légèrement une dissolution de deutoxide de mercure dans l'acide aqueux, elle se prend en masse cristalline, micacée, très brillante. Ces cristaux, qui ne sont autre chose que du formiate de protoxide de mercure, sont composés de petites lamelles à 4 ou 6 pans, d'un éclat soyeux et argentin. Pour les sécher, on les presse entre plusieurs doubles de papier joseph.

Le sel de protoxide à l'état sec ou en dissolution, se décompose par la chaleur, avec une légère détonation, en métal, acide formique et acide carbonique.

4 atomes de formiate de deutoxide de mercure se décomposent par la chaleur en 2 atomes de formiate de protoxide de mercure, 1 atome d'hydrate d'acide formique et 2 atomes d'acide carbonique.

$C_8\ H_8\ O_{16}\ Hg_4$ = 4 at. de formiate de deutoxide de mercure

donnent :

$C_4\ H_4\ O_8\ Hg_4$ = 2 at. de formiate de protoxide
$C_2\ H_4\ O_4$ = 1 at. d'hydrate d'acide formique
$C_2\ O_4$ = 2 at. d'acide carbonique

$C_8\ H_8\ O_{16}\ Hg_4$

2 at. de formiate de protoxide de mercure $C_4\ H_4\ O_8\ Hg_4$ se décomposent, par la chaleur, en :

2 at. d'acide carbonique	$C_2\ O_4$
1 at. d'hydrate d'acide formique	$C_2\ H_4\ O_4$
4 at. de métal	Hg_4
	$C_4\ H_4\ O_8\ Hg_4$

Formiate d'argent. — Formule : Fo O_3, Ag O.

On l'obtient par double décomposition du nitrate d'argent avec un formiate alcalin. Il se présente sous forme de petits feuillets d'un blanc éclatant, peu solubles, qui se décomposent par la chaleur en métal, acide formique et acide carbonique.

COMBINAISONS DU FORMYLE AVEC LE CHLORE, LE BROME, ET L'IODE.

Le chlore et l'hypochlorite de chaux, en agissant sur le chlorure de méthyle, l'oxide de méthyle et l'hydrate d'oxide de méthyle, produisent une série de chlorures de formyle.

De la même manière qu'on peut obtenir l'acide formique comme produit de l'oxidation des matières qui ne renferment pas de formyle, il est aisé de produire des chlorures de ce radical à l'aide de substances qui ne dérivent pas du formyle. Ainsi le *perchlorure de formyle* est un produit de la décomposition du chloral par les alcalis; il se forme en outre par la distillation de l'alcool ou de l'acétone avec des hypochlorites alcalins. Le *perbromure de formyle* se forme d'une manière tout à fait semblable, au moyen du bromal, et le *periodure de formyle* par la décomposition de l'hydrate d'oxide d'éthyle avec une solution alcoolique d'iode et d'hydrate de potasse.

En exposant le chlorure de méthyle dans un vase rempli de chlore sec aux rayons directs du soleil, on obtient trois produits bien distincts, qui ont été étudiés récemment par REGNAULT (*Annales de Chimie*, tome 7, page 353). Celui qui se forme par la première réaction se compose de $C_2\ H_4\ Cl_4$; c'est un liquide incolore, qui bout à 30°,5; la densité de sa vapeur est égale à 2,94. Le chlorure de méthyle lui donne naissance en perdant 2 atomes d'hydrogène qui sont remplacés par 2 atomes de chlore. En supposant le chlore remplacé dans cette combinaison par son équivalent d'oxigène, nous aurons un oxide de formyle, correspondant à l'aldéhyde dans la série de l'éthyle $C_2\ H_4\ O_2 = C_2\ H_2\ O,\ H_2\ O$; il aurait la même composition que l'hydrate d'acide acétique $C_4\ H_8\ O_4$, ou le formiate de méthyle : $C_2\ H_6\ O,\ C_2\ H_2\ O_3$.

En traitant ce chlorure par une nouvelle quantité de chlore, il se convertit en perchlorure de formyle $C_2\ H_2\ Cl_6$, tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le chlorure de méthyle passe à l'état de perchlorure de formyle avec le concours de 8 atomes de chlore :

$$\left.\begin{array}{l} 1 \text{ at. Me } Cl_2 = C_2\ H_6\ Cl_2 \\ 8 \text{ at. chlore } = \quad Cl_8 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C_2\ H_2\ Cl_6 = 1 \text{ at. Fo } Cl_6 \\ \quad H_4\ Cl_4 = 2 \text{ at. } Cl_2\ H_2 \end{array}\right.$$

Le corps chloré $C_2\ H_4\ Cl_4$ se convertit également en perchlorure de formyle, d'une manière analogue, par l'influence de 4 atomes de chlore.

La formation du perchlorure de formyle, au moyen de l'alcool, de l'hydrate d'oxide de méthyle et de l'acétone, résulte d'une décomposition assez complexe. Quand on chauffe l'un de ces liquides avec de l'hypochlorite de chaux, il distille du perchlorure de formyle, tandis qu'il se forme une combinaison de chlorure de calcium et de carbonate de chaux, qui se précipite en grains blancs, cristallins et brillants. L'hypochlorite de chaux, qui sert dans cette décomposition, doit posséder une réaction alcaline, avant et après l'opération; lorsqu'il est sursaturé de chlore, il ne donne point de perchlorure de formyle. Cette décomposition n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz, et on n'y observe surtout point d'acide carbonique libre. Si l'on emploie de l'alcool, il est probable qu'alors le perchlorure de formyle se produit directement et que sa formation est d'abord précédée de celle du chloral. Comme on ne retrouve dans le perchlorure de formyle que le quart du carbone que renferme l'alcool qui a servi à le préparer, on peut exprimer la réaction par les formules suivantes :

2 at. d'alcool	$C_8\ H_{24}\ O_4$
8 at. d'hypochlorite de chaux	$O_{16}\ Cl_{16}\ Ca_8$
	$C_8\ H_{24}\ O_{20}\ Cl_{16}\ Ca_8$

renferment les éléments de :

1 at. de perchlorure de formyle	$C_2\ H_2\ Cl_6$
3 at. de formiate de chaux	$C_6\ H_6\ O_{12}\ Ca_3$
5 at. de chlorure de calcium	$Cl_{10}\ Ca_5$
8 at. d'eau	$H_{16}\ O_8$
	$C_8\ H_{24}\ O_{20}\ Cl_{16}\ Ca_8$

Mais 3 atomes de formiate de chaux, en présence de 3 atomes d'hypochlorite de chaux et de chaux caustique en excès, se décomposent en 6 atomes d'acide carbonique qui entrent en combinaison avec la chaux.

Il serait superflu d'expliquer la formation du perchlorure de formyle, au moyen de l'oxide de méthyle, puisque 4 atomes de ce dernier renferment les mêmes éléments que 2 atomes d'al-

cool. Enfin, comme on peut considérer l'acétone comme une combinaison d'oxide d'acétyle avec l'oxide de méthyle,

$$\begin{array}{ll} C_4\,H_6\,O & \text{oxide d'acétyle} \\ C_2\,H_6\,O & \text{oxide de méthyle} \\ \hline C_6\,H_{12}\,O_2 = \text{acétone} & \end{array}$$

il est également inutile d'en discuter la décomposition.

Le periodure de formyle se forme en vertu de la décomposition de 1 atome d'alcool avec 16 atomes d'iode et 6 atomes de potasse, en 1 atome de periodure de formyle, 1 atome de formiate de potasse, 5 atomes d'iodure de potassium et 4 atomes d'eau.

$$\begin{array}{ll} \text{1 at. d'alcool} & C_4\left\{\begin{matrix} H_2\ O \\ H_{10}\ O \end{matrix}\right\} \\ \text{16 at. d'iode} & J_{16} \\ \text{6 atomes de potasse} & O_6\quad K_6 \\ \hline & C_4\,H_{12}\,O_8\,J_{16}\,K_6 \end{array}$$

équivalent à

$$\begin{array}{ll} \text{1 at. de periodure de formyle} & C_2\,H_2\,J_6 \\ \text{1 at. de formiate de potasse} & C_2\,H_2\,O_4\,K \\ \text{5 at. d'iodure de potassium} & J_{10}\,K_5 \\ \text{4 at. d'eau} & H_8\,O_4 \\ \hline & C_4\,H_{12}\,O_8\,J_{16}\,K_6 \end{array}$$

Les combinaisons de l'iode, du brome et du chlore avec le formyle sont toutes décomposées par les alcalis, quoique difficilement, en formiates alcalins, et sels haloïdes métalliques.

1 atome de perchlorure de formyle donne, avec 4 atomes de potasse, 1 atome de formiate de potasse et 3 atomes de chlorure de potassium:

$$\begin{array}{r|l} Fo & 3\,O + K\,O \\ \hline Cl_6 & 3\,K \end{array}$$

Protochlorure de formyle.

Formule : $C_2 H_2 Cl_2 = Fo Cl_2$.

Par l'action du chlore sur le chlorure d'acétyle, Regnault a obtenu un composé $C_4 H_4 Cl_4$, qui, dédoublé, représenterait le protochlorure de formyle (voir *Chlorure d'acétyle*).

Bichlorure de formyle.

Formule : $C_2 H_2 Cl_4 = Fo Cl_4$

En parlant de l'action du chlore sur les dérivés de l'éthyle et de l'acétyle, nous avons déjà signalé l'existence d'un corps que Regnault a obtenu en faisant agir du chlore sur du chlorure d'éthyle. Ce corps peut être représenté par $C_4 H_4 Cl_8$, ou comme bichlorure de formyle $C_2 H_2 Cl_4$ (voir *Corps chlorés dérivés du chlorure d'éthyle*).

Perchlorure de formyle.

Formule : $C_2 H_2 Cl_6 = Fo Cl_6$ (Dumas).

Synonyme : *chloroforme.*

On peut l'obtenir facilement, en distillant le chloral avec de l'eau de baryte ou du lait de chaux ; cependant la méthode suivante est plus commode. On délaie 1 partie d'hydrate de chaux dans 24 parties d'eau, et après y avoir fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que la plus grande partie de la chaux ait disparu, on ajoute une petite quantité de lait de chaux, pour rendre la liqueur alcaline. Lorsque l'hypochlorite de chaux ainsi produit s'est clarifié par le repos, on y ajoute $^1/_{24}$ de son volume d'acétone, d'alcool ou d'esprit de bois, et, après avoir abandonné le tout à lui-même pendant vingt-quatre heures, on le distille à une douce chaleur. La cornue ne doit être remplie qu'aux deux tiers, si l'on veut éviter que la masse ne déborde. Le produit renferme du perchlorure de formyle, sous forme d'un liquide pesant, éthéré et mélangé d'alcool. En ajoutant de l'eau, il s'en sépare et on le rectifie ensuite au bain-marie. On l'obtient enfin parfaitement pur, en le laissant en digestion sur du chlorure de calcium et le distillant de nouveau avec de l'acide sulfurique concentré.

Nous avons vu plus haut qu'on peut aussi préparer le perchlorure de formyle, en exposant un mélange de chlorure de méthyle et de chlore gazeux, à l'action des rayons directs du soleil. Il s'obtient également en traitant l'huile chloralcoolique en dissolution dans l'alcool par une solution alcoolique de potasse. Par une addition d'eau, il se sépare sous la forme d'une couche oléagineuse et pesante.

C'est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur éthérée, agréable, d'une saveur douceâtre; son poids spécifique est de 1,480 à 18°; il bout à 60,8°. Mêlé avec de l'eau et distillé, il passe à la distillation quand l'eau a atteint une température de 57,3°. Il ne s'enflamme que très difficilement, et brûle dans la flamme d'une bougie en la colorant en vert.

Une dissolution alcoolique de potasse le détruit en le transformant en formiate de potasse (Dumas). La densité de sa vapeur est égale à 4,2; le calcul donne $\frac{6,465}{4} = 4,116$, ce qui correspond à 4 volumes. Il renferme en 100 parties, 88,927 de chlore et 11,073 de formyle.

On peut le distiller sur l'acide sulfurique, le potassium, la potasse et d'autres acides sans qu'il en soit sensiblement altéré. Sa vapeur, en traversant un tube incandescent, se décompose en carbone, acide chlorhydrique, et un corps cristallisé en longues aiguilles blanches.

Exposé avec du chlore aux rayons directs du soleil, il se décompose en acide chlorhydrique et un chlorure de carbone: $C_2\,Cl_8$, qui bout à 78° et dont la vapeur pèse 5,30 (Regnault); le calcul donne pour la densité de la vapeur de ce corps exactement le même nombre : $\frac{21,209}{4} = 5,30$, c'est-à-dire 4 volumes. On peut considérer ce dernier composé comme de l'acide formique, dans lequel l'hydrogène du radical et l'oxigène sont remplacés l'un et l'autre par le chlore :

$$C_2\,Cl_2 + Cl_6.$$

Il a sous ce rapport quelque analogie avec le sesquichlorure de carbone : $C_4\,Cl_{12} = C_4\,Cl_6 + Cl_6$, qui correspond à l'acide acétique. Quand on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine à la chaleur rouge obscur, elle se partage en deux nou-

veaux chlorures de carbone, dont la composition s'exprime, d'après REGNAULT, par $C\,Cl_6$ et $C\,Cl_2$.

Chlorhydrate de chlorure de formyle.

Formule : $2\,C_2\,H_2\,Cl_2,\,H_2\,Cl_2$.

Le chlore, en agissant sur le chlorhydrate de chlorure d'acétyle, donne, entre autres produits, naissance à celui-ci (voir *Chlorhydrate de chlorure d'acétyle*).

Perbromure de formyle.

Formule : $Fo\,Br_6 = C_2\,H_2\,Br_6$ (DUMAS).

Synonyme : *bromoforme.*

On l'obtient exactement comme le perchlorure, en remplaçant l'hypochlorite de chaux par de l'hypobromite, ou le chloral par le bromal. Il possède les mêmes propriétés que le chlorure. Il est plus pesant que l'acide sulfurique concentré, sa pesanteur spécifique est de 2,10; il est moins volatil que le perchlorure de formyle, et se décompose beaucoup plus facilement par les alcalis.

Periodure de formyle.

Formule : $C_2\,H_2\,J_6 = Fo\,J_6$ (DUMAS, MITSCHERLICH).

Synonyme : *iodoforme.*

Il a été découvert par SERULLAS qui le décrivit d'abord comme une combinaison d'iode avec de l'hydrogène carboné, et plus tard comme un iodure de carbone. Après lui, MITSCHERLICH décrivit ce corps comme un iodure de carbone, ce qui fit méconnaître pendant quelque temps la constitution du chloroforme, qui devait être le composé chloré correspondant. DUMAS a fait connaître le premier sa véritable composition.

Pour l'obtenir, on verse une solution alcoolique de potasse dans une dissolution d'iode dans l'alcool, jusqu'à ce que cette dernière soit décolorée; il faut avoir soin d'empêcher tout excès d'alcali. On chasse ensuite l'alcool en évaporant doucement, et à mesure qu'il se volatilise, il se dépose des cristaux d'iodure de formyle. On les purifie d'iodure de potassium par des lavages à l'eau pure.

Il cristallise en lames jaunes, brillantes, douées d'une légère odeur de safran désagréable, assez persistante. Il est insoluble

dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'hydrate d'oxide de méthyle. Il se sublime à 100°, et se décompose à 120° en carbone, iode et acide iodhydrique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose très facilement. Le chlore gazeux le convertit, à l'aide de la chaleur, en perchlorure de formyle et chlorure d'iode. Distillé avec du chlorure de phosphore, il donne naissance à un liquide rouge foncé, d'une pesanteur spécifique de 1,96, et renfermant du chlore, de l'iode et du formyle.

Il éprouve une décomposition analogue quand on le distille avec du sublimé corrosif.

Sulfure de formyle.

Formule : $Fo\ S_3$? (BOUCHARDAT).

Synonyme : *Sulfoforme.*

Quand on distille de l'iodure de formyle avec 3 parties de sulfure de mercure, on obtient une liqueur jaune, oléagineuse, plus pesante que l'acide sulfurique et insoluble dans l'eau ; elle se mêle avec l'alcool et l'éther ; l'hydrate de potasse la convertit en sulfure de potassium et formiate de potasse.

ACTION DU CHLORE ET DES AUTRES CORPS HALOGÈNES SUR LE MÉTHYLE ET SES DÉRIVÉS ; FORMATION DE PRODUITS APPARTENANT A LA SÉRIE DU FORMYLE.

Action du chlore sur l'oxide de méthyle.

Le chlore gazeux décompose le gaz oxide de méthyle avec dégagement d'acide chlorhydrique et le convertit, d'après REGNAULT, en un liquide oléagineux de la composition $C_2\ H_4\ Cl_2\ O$. Ce liquide est très mobile, possède une odeur suffocante et excite le larmoiement. Son odeur est tout à fait semblable à celle du gaz chloroxicarbonique. Il répand des fumées acides à l'air humide ; on peut le distiller sans altération. Son poids spécifique est de 1,315 à 20° ; son point d'ébullition se trouve à 105°. La densité de sa vapeur est par expérience égale à 4,047, représentant 2 volumes ; en effet le calcul donne $\frac{7{,}944}{2} = 3{,}972$. REGNAULT appelle ce corps *éther méthylique monochloruré.*

En prolongeant l'action du chlore sur le corps précédent, le même chimiste a obtenu un liquide d'une odeur moins forte, d'un poids spécifique de 1,606 à 20°, bouillant environ vers 130°. Sa composition s'exprime par $C_2\ H_2\ Cl_4\ O$; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 6,367, représentant 2 volumes ; le calcul donne, d'après la formule indiquée, le nombre $\frac{12{,}697}{2}$ = 6,348. On pourrait envisager ce composé, que Regnault appelle *éther méthylique bichloruré*, comme un *oxichlorure de formyle*, correspondant à l'acide formique, dans lequel 2 équivalents de chlore remplacent 2 équivalents d'oxigène, de la manière suivante :

$$C_2\ H_2 \left.\begin{matrix} Cl_4 \\ O \end{matrix}\right\}$$

Enfin ce dernier corps perd encore tout son hydrogène, lorsqu'on le traite par le chlore sous l'influence solaire, et se transforme en un corps très volatil $C_2\ Cl_6\ O$, appelé par Regnault *éther méthylique perchloruré*. Son odeur est vive et suffocante ; son poids spécifique est de 1,594. Il bout à peu près vers 100°. La densité de sa vapeur est égale à 4,670, représentant 4 volumes, ce qui diffère de la condensation des corps précédents ; le calcul donne $\frac{17{,}430}{4}$ = 4,36.

La préparation de ces corps n'est pas sans danger ; il arrive souvent que l'appareil éclate avec une explosion violente, si l'on n'a pas soin d'observer les précautions que Regnault a décrites dans son mémoire. (*Annales de Chimie,* tome 71. p. 353).

Action du chlore sur l'hydrate d'oxide de méthyle.

Quand on fait arriver du chlore dans de l'hydrate d'oxide de méthyle, le gaz est absorbé avec production de chaleur et de lumière ; la réaction énergique occasionne quelquefois une explosion. On peut néanmoins exécuter l'opération sans danger, en préservant le vase où l'on fait le mélange de l'accès de la lumière. Vers la fin, pour en chasser l'excès de l'acide chlorhydrique, il faut chauffer le mélange. On obtient ainsi deux liqueurs, dont l'une est aqueuse et renferme beaucoup d'acide chlorhydrique ; l'autre présente la consistance d'une huile pesante, ayant une sa-

veur mordicante, et se décompose par les alcalis en acide formique, et un nouveau liquide oléagineux.

KANE en a fait l'analyse et y a trouvé :

Carbone	=	21,94
Hydrogène	=	1,34
Oxigène	=	10,72
Chlore	=	66,00
		100,00

Mais comme on ne connaît ni la nature, ni la quantité des produits que ce corps fournit en se décomposant, il est impossible d'en établir la formule ni d'en expliquer la formation.

Action du chlore sur le chlorure de méthyle.

En parlant des combinaisons du formyle avec le chlore, nous avons déjà eu l'occasion de mentionner la transformation du chlorure de méthyle en chlorure de formyle, par l'action du chlore. Nous allons décrire les produits chlorés que REGNAULT a obtenus dans les mêmes circonstances, d'après le mémoire que ce savant chimiste a récemment publié sur ce sujet (*Annales de Chimie,* tome 71, page 353).

Le chlore n'attaque pas le chlorure de méthyle à la lumière diffuse ; mais lorsqu'on opère au contact des rayons solaires, on obtient une série de corps chlorés très intéressants. Si l'on a soin de maintenir le chlorure de méthyle en excès, on recueille, comme premier produit, un corps très volatil, bouillant à 30°,5, d'une odeur très vive et semblable à celle du chlorhydrate de chlorure d'acétyle (liqueur des Hollandais). Son poids spécifique a été trouvé égal à 1,344 à 18°. Sa composition s'exprime par $C_4 H_4 Cl_4$. La densité de sa vapeur est égale à 3,012, représentant 4 volumes ; le calcul donne $\frac{11.722}{4} = 2,94$. Traité par une dissolution alcoolique de potasse caustique, ce liquide ne donne qu'un précipité très faible de chlorure de potassium, et distille presque entièrement sans altération.

Par l'action du chlore sur le chlorure de méthyle, on obtient, en même temps que le corps précédent, un composé moins

volatil qui se condense dans les premiers flacons. REGNAULT a constaté que ce corps n'est autre chose que du perchlorure de formyle $C_2 H_2 Cl_6$; en effet, son poids spécifique a été trouvé égal à 1,491 à 17°, la densité de sa vapeur à 4,23, et toutes les autres propriétés ont été d'accord.

Enfin, lorsqu'on fait agir du chlore sur le perchlorure de formyle, en ayant soin d'opérer sous l'influence des rayons solaires et d'aider la réaction par quelques charbons, on obtient un liquide qui, agité avec du mercure et distillé, présente la composition $C_2 Cl_8$. Son odeur rappelle celle du sesquichlorure de FARADAY $C_4 Cl_{12}$; son poids spécifique est de 1,599 ; il bout à 78°. Sa vapeur pèse 5,245 — 5,415, ce qui représente 4 volumes, le calcul donnant $\frac{21,2082}{4} = 5,302$.

Ce perchlorure de carbone, auquel REGNAULT donne le nom d'*éther hydrochlorique perchloruré,* n'est pas altéré par une dissolution d'hydrosulfate de sulfure de potassium. Par l'action de la chaleur, il se décompose en plusieurs chlorures de carbone, suivant le degré de température. Au rouge vif, on obtient principalement le chlorure de carbone $C_4 Cl_8$, dont la densité à l'état de vapeur a été trouvée égale à 5,58 (représentant 4 volumes, le calcul donne $\frac{22,8938}{4} = 5,723$). Si la température est plus élevée, le produit se compose de petits cristaux soyeux de chlorure de carbone de JULIN $C\ Cl$. Enfin, à la température du rouge sombre, le chlorure de carbone $C_2 Cl_8$ semble se transformer en un autre chlorure de carbone, isomère avec le sesquichlorure de FARADAY $Cl_4 C_{12}$, mais ayant une densité de vapeur moitié moindre, savoir 4,082, ce qui, pour la formule $C_2 Cl_6$, représente 4 volumes.

Action du chlore sur le sulfure de méthyle.

Le sulfure de méthyle est très facilement attaqué par le chlore, qui le transforme en un liquide jaune huileux ; ce produit est peu stable et ne peut pas être distillé sans subir d'altération. En le recueillant à part et l'exposant de nouveau à l'action du chlore, sous l'influence des rayons solaires, on obtient enfin un liquide extrêmement fétide, distillable sans altération, dans lequel tout l'hydrogène paraît être remplacé par du chlore. En effet, une

analyse approximative a donné à REGNAULT la composition $C_2 Cl_6 S$; carbone trouvé 8,4, *idem* calculé 9,1. Avant de perdre tout son hydrogène, le sulfure de méthyle paraît former successivement les composés $C_2 H_4 Cl_2 S$ et $C_2 H_2 Cl_4 S$.

Action du chlore sur l'oxalate d'oxide de méthyle; oxalate d'oxichlorure de formyle.

Quand on fait arriver du chlore sur de l'oxalate d'oxide de méthyle, et qu'on prolonge l'action, on obtient enfin une liqueur jaune, fumante, qui devient incolore quand on la chauffe légèrement. En la soumettant à la distillation, il s'en dégage plusieurs produits volatils, dont le premier se dissout dans l'eau, avec dégagement d'acide carbonique, et dont le second produit de l'oxide de carbone, en mettant de l'acide oxalique en liberté. Le résidu se compose d'acide oxalique et d'oxalate d'oxide de méthyle non décomposé. MALAGUTI attribue la production simultanée d'oxide de carbone et d'acide oxalique, à la décomposition d'une combinaison, dont la formule est :

$$C_2 O_3 + C_2 Cl_4 + H_2 O$$

dans laquelle il y aurait donc de l'acide oxalique, du chlorure de carbone $C_2 Cl_4$ et de l'eau. Le chlorure de carbone, en contact avec l'eau, se décomposerait en acide chlorhydrique et oxide de carbone. En représentant cette combinaison de cette manière :

$$C_2 O_3, C_2 H_2 \left.\begin{matrix} Cl_4 \\ O \end{matrix}\right\}$$

elle exprime de l'oxalate d'oxichlorure de formyle.

Action du chlore sur le benzoate d'oxide de méthyle; benzoate d'oxichlorure de formyle.

Le chlore, en agissant sur le benzoate d'oxide de méthyle, produit de l'acide chlorhydrique, du chlorure de méthyle et un liquide oléagineux. Quand on soumet ce dernier à la distillation, il passe à 195° une huile composée presque uniquement de chlorure de benzoïle, et accompagnée d'une autre combinaison qui

se charbonne quand on la distille. Le résidu de la distillation est de l'acide benzoïque, du benzoate d'oxide de méthyle et du benzoate d'oxichlorure de formyle :

$$Bz\ O,\ C_2\ H_2 \left.\begin{matrix} Cl_4 \\ O \end{matrix}\right\}$$

La potasse détruit ce dernier en produisant du chlorure de potassium, du benzoate et du formiate de potasse (MALAGUTI).

Action du chlore sur l'acétate d'oxide de méthyle; acétate d'oxichlorure de formyle.

En faisant agir le chlore sur de l'acétate d'oxide de méthyle à une température toujours croissante, il se forme de l'acétate d'oxichlorure de formyle :

$$Ac\ O_3,\ Fo \left.\begin{matrix} Cl_4 \\ O \end{matrix}\right\}$$

Cette combinaison, à l'état pur, présente un liquide incolore, oléagineux, d'une densité de 1,25 ; elle est sans réaction sur les couleurs végétales, possède une odeur de vinaigre pénétrante et une saveur douceâtre, d'un arrière-goût alliacé. Elle bout entre 145 et 148°, en se charbonnant. L'eau la convertit en acide acétique et acide chlorhydrique. Les alcalis la transforment en formiates et acétates alcalins et chlorure de potassium.

Huile chlorométhylique.

En distillant un mélange de peroxide de manganèse, d'acide chlorhydrique et d'hydrate d'oxide de méthyle, on obtient un liquide jaunâtre oléagineux, qui devient incolore par des lavages à l'eau. On ne sait rien sur cette matière, sinon qu'elle a de l'odeur et qu'elle ne brûle pas (AIMÉ).

Action d'un mélange d'acide nitrique, d'iode ou de brome sur l'hydrate d'oxide de méthyle.

En abandonnant pendant longtemps un mélange d'iode, d'acide nitrique et d'hydrate d'oxide de méthyle à lui-même, on obtient un dépôt de cristaux jaunes. Le brome fournit dans les mêmes

circonstances un liquide pesant et huileux. On ignore la nature et la composition de ces matières (AIMÉ).

Action d'un mélange de chlore et de cyanure de mercure sur l'hydrate d'oxide de méthyle.

En faisant arriver du chlore dans de l'hydrate d'oxide de méthyle, contenant du cyanure de mercure en dissolution, et chauffant légèrement, on obtient une matière huileuse, d'une densité de 1,25, bouillant au-dessous de 50° et brûlant avec une flamme rouge, verte sur les bords. L'ammoniaque et l'eau la décomposent. Voilà tout ce qu'on sait sur cette substance à laquelle AIMÉ assigne la formule 2 Me O, Cy_2 Cl_2, sans donner le détail de ses analyses.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DU BOIS, AYANT QUELQUES RAPPORTS AVEC L'OXIDE DE MÉTHYLE.

En examinant un esprit de bois provenant d'une fabrique d'acide pyroligneux de Wallwyl, J. L. obtint un liquide incolore, inflammable, ayant une densité de 0,864, une odeur éthérée pénétrante, une saveur poivrée, et se mélangeant en toutes portions avec l'eau. Ce liquide brûlait avec une flamme bleue peu lumineuse, et dissolvait le chlorure de calcium en toutes proportions, en formant avec lui une liqueur sirupeuse. Par la distillation au bain-marie, il était facile de l'en séparer.

En prenant la moyenne de plusieurs analyses faites par J. L., L. GMELIN et KANE, on trouve pour ce corps la composition suivante :

		J. L.		Kane.		L. Gmelin.
Carbone	=	54,753	—	54,88	—	55,372
Hydrogène	=	11,111	—	11,27	—	9,833
Oxigène	=	34,136	—	33,85	—	34,795
		100,000	—	100,00	—	100,000

Cependant, comme on n'a aucune garantie que le produit analysé fût pur, il est difficile d'en établir la composition d'une manière positive.

Les deux premiers résultats s'expriment assez exactement par la formule $C_4\ H_{10}\ O_2$; le dernièr se rapproche plutôt de la formule $C_8\ H_{18}\ O_4$. D'après la première formule, ce corps peut être une combinaison de 1 atome d'hydrate d'oxide d'acétyle avec 2 atomes d'oxide de méthyle :

$$\begin{array}{l} C_4\ H_8\ O_2 = \text{hydrate d'oxide d'acétyle} \\ C_4\ H_{12}\ O_2 = \text{oxide de méthyle} \\ \hline C_8\ H_{20}\ O_4 \end{array}$$

ou bien, de 3 atomes d'oxide de méthyle avec un oxide de formyle, correspondant à l'oxide d'acétyle :

$$\begin{array}{l} C_6\ H_{18}\ O_3 = \text{3 at. d'oxide de méthyle} \\ C_2\ H_2\ O = \text{1 at. d'oxide de formyle} \\ \hline C_8\ H_{20}\ O_4 \end{array}$$

Une circonstance, qui vient à l'appui de la première formule, est que l'esprit de bois brut renferme de l'aldéhyde libre, que Scanlan en a extrait à l'état de pureté, en soumettant l'esprit de bois à des distillations successives. Cette observation a été confirmée par Kane, Grégory et J. L., en ce sens qu'en saturant la liqueur brute de Scanlan par du gaz ammoniac, ils en ont retiré des cristaux d'aldéhyde-ammoniaque.

Ce même esprit de bois, mis en contact avec de la potasse caustique, produisit une masse brune, épaisse, dont la dissolution aqueuse, privée préalablement de tout l'esprit de bois libre, fournit, par la distillation avec les acides, des produits tout à fait analogues à ceux que donne la dissolution de la résine d'aldéhyde dans les alcalis, quand on la traite de la même manière. D'après les expériences de Loewig, Weidmann et Schweitzer, ce même esprit de bois donne par la distillation avec de l'acide sulfurique et de l'oxalate de potasse, de l'acide sulfureux, de l'oxalate d'oxide de méthyle et de l'acide acétique. L. Gmelin le désigne par *lignone*, Schweitzer et Weidmann l'appellent *xylite*. D'après la formule que nous venons d'en donner, il renfermerait en 100 parties :

$$C_8 = 611,480 — 53,83$$
$$H_{20} = 124,795 — 10,97$$
$$O_4 = 400,000 — 35,20$$
$$1,136,275 — 100,00$$

Cette formule correspond à un peu moins de carbone que n'en a fourni l'analyse ; mais cette différence est facile à expliquer par la présence constante d'un peu d'acétone, qui est difficile à éloigner, son point d'ébullition étant à peu de chose près le même que celui du liquide qui nous occupe. Les expériences de LOEWIG d'après lesquels on obtient de l'oxalate d'oxide de méthyle au moyen du lignone, seraient décisives à cet égard, si l'on pouvait accorder la moindre confiance aux résultats de ce chimiste.

D'après la formule $C_8 H_{18} O_4$ ou $C_{16} H_{36} O_8$, le lignone pourrait renfermer un mélange d'acétone avec une combinaison d'acide acétique et d'oxide de méthyle, correspondant à l'acétal.

$C_6 H_{18} O_3$ = 3 at, d'oxide de méthyle
$C_4 H_6 O_3$ = 1 at. d'acide acétique
$C_6 H_{12} O_2$ = le cétone

$C_{16} H_{36} O_8$ = lignone

Dans tous les cas, ce corps paraît renfermer une combinaison d'oxide de méthyle.

L'esprit de bois des fabriques de Paris renferme, d'après les essais de L. GMELIN, une certaine quantité d'esprit pyroacétique qui distille en premier, quand on le rectifie sur du chlorure de calcium.

BERZÉLIUS considère le lignone comme un mélange d'hydrate d'oxide de méthyle avec de l'acétate d'oxide de méthyle ; mais, comme ce dernier ne se combine pas avec le chlorure de calcium, cette manière de l'envisager offre peu de vraisemblance.

Il serait fort à désirer que ce corps fût soumis à une étude spéciale.

CÉTYLE.

Formule : C_{32} H_{66}. Symbole = Ct
Composition :

32 at. de carbone	=	2445,92
66 at. d'hydrogène	=	411,82
1 at. de cétyle	=	2857,74

Le radical hypothétique que nous désignons par *cétyle* se combine avec 1 atome d'oxigène, pour former l'oxide de cétyle; l'hydrate de cet oxide correspond à l'alcool, c'est l'*éthal*. CHEVREUL a le premier reconnu la véritable nature de ce corps, dont le nom est dérivé de la première syllabe des mots *éther* et *alcool*, et rappelle ainsi ses propriétés chimiques.

Les recherches de DUMAS et PÉLIGOT sur ce corps ont confirmé l'opinion que s'en était formée CHEVREUL. En effet, ces chimistes ont préparé le chlorure de cétyle et le bisulfate d'oxide de cétyle, qui appartiennent à la même série; ce sont aussi eux, qui les premiers aient donné une formule rationnelle du blanc de baleine, la seule substance dans laquelle on ait rencontré jusqu'à présent l'oxide de cétyle; ils le considèrent comme une combinaison de 2 atomes de margarate d'oxide de cétyle avec 1 atome d'oléate d'oxide de cétyle (voyez *acide margarique* et *acide oléique*).

Hydrate d'oxide de cétyle.

Synonyme : *éthal*.
Formule : C_{32} H_{66} O + *aq*. (CHEVREUL, DUMAS et PÉLIGOT).
Composition :

32 at. de carbone	2445,92	—	79,6
68 at. d'hydrogène	424,30	—	13,8
2 at. d'oxigène	200,00	—	6,6
1 at. d'éthal	3070,22	—	100,0

On obtient l'éthal en faisant digérer pendant plusieurs jours

un mélange de parties égales de blanc de baleine et d'hydrate de potasse, dans un même poids d'eau, à une température de 50° à 90°. On décompose le savon produit par l'acide sulfurique étendu, qui sépare une masse grasse, composée d'acide margarique, d'acide oléique et d'éthal. Après avoir lavé ce mélange avec de l'eau bouillante, on le fait bouillir avec un excès d'eau de baryte. Il se forme alors du margarate et de l'oléate de baryte insolubles qu'on traite par de l'alcool froid. Pour en séparer l'éthal on évapore ensuite la dissolution pour chasser l'alcool, et on dissout enfin le résidu dans l'éther, pour le purifier des dernières traces de sels de baryte. Après l'évaporation de l'éther, l'éthal reste à l'état de pureté (CHEVREUL).

DUMAS et PÉLIGOT le préparent d'une manière différente. Leur méthode consiste à ajouter de l'hydrate de potasse, en poudre grossière, à du blanc de baleine fondu, en agitant continuellement le mélange; la combinaison s'opère facilement avec dégagement de chaleur.

Dès que la masse est devenue solide, on la traite d'abord par de l'eau et l'on décompose ensuite les savons qui se sont formés par un excès d'acide chlorhydrique étendu et bouillant. La couche huileuse qui se porte à la surface du liquide est remise au même traitement, afin de saponifier tout le blanc de baleine qui aurait échappé à la décomposition. On reprend la masse par de l'eau et de l'acide chlorhydrique bouillant, et on fait digérer le mélange d'acide margarique, d'acide oléique et d'éthal avec du lait de chaux. On obtient ainsi un mélange d'éthal, de margarate et d'oléate de chaux qu'on épuise par de l'alcool froid, après l'avoir séché. L'éthal qui reste après l'évaporation de l'alcool, est redissous dans l'éther et enfin distillé après l'évaporation de celui-ci.

L'éthal constitue une masse blanche, solide et cristalline, qui fond au-dessus de 48° et se solidifie à 48°; quand le refroidissement s'opère lentement, il cristallise en lamelles brillantes; une dissolution alcoolique, faite à l'ébullition, le dépose aussi en lamelles cristallines. On peut le distiller sans qu'il s'altère.

Chauffé avec de l'eau, il se vaporise avec les vapeurs de celle-ci. Il est sans odeur ni saveur; il est sans réaction sur les couleurs

végétales et brûle comme de la cire quand on le chauffe à l'air. Il est insoluble dans l'eau; quand il est fondu, il se mêle avec l'alcool chaud en toutes proportions; il est également soluble dans l'éther. L'acide nitrique le décompose. L'acide sulfurique concentré le convertit, à l'aide de la chaleur, en bisulfate d'oxide de cétyle.

Il ne se combine pas avec les alcalis.

Chlorure de cétyle.

Formule : $C_{32}\,H_{66}\,Cl_2 = Ct\,Cl_2$ (DUMAS et PÉLIGOT).

Quand on distille un mélange de volumes égaux d'éthal et de perchlorure de phosphore ($P_2\,Cl_{10}$), il y a production de chaleur, fusion du mélange et dégagement abondant d'acide chlorhydrique. En continuant à chauffer, on voit se rendre dans le récipient du protochlorure de phosphore, du perchlorure de phosphore et plus tard du chlorure de cétyle, qui passe sous la forme d'un liquide oléagineux. On le débarrasse des chlorures de phosphore, dont il est souillé, en le lavant d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'eau bouillante. Cette purification n'est pas sans quelque difficulté. Le résidu dans la cornue est un mélange d'acide phosphorique et de phosphate d'oxide de cétyle.

On fait bien de soumettre le chlorure de cétyle à une seconde distillation avec du perchlorure de phosphore pour être sûr de l'absence d'un mélange d'éthal.

Voici les analyses des chimistes qui ont découvert ce corps :

	Théorie.	Expérience.	
Carbone	= 74,1 —	74,3 —	73,67
Hydrogène	= 12,4 —	12,2 —	12,32
Chlore	= 13,5 —	13,5 —	14,01
	100,0	100,0	100,00

Nous ne savons rien sur ses propriétés.

Bisulfate d'oxide de cétyle.

Formule : $2\,SO_3,\ C_{32}\,H_{66}\,O + aq$.

Ce corps n'a pas été isolé.

Sulfate double d'oxide de cétyle et de potasse.

Formule : $2\,SO_3,\ C_{32}\,H_{66}\,O,\ KO$ (DUMAS et PÉLIGOT). Il renferme en 100 parties :

		Théorie.		Expérience.
Sulfate de potasse	=	23,9	—	24,9
Acide sulfurique	=	11,0	—	11,7
Carbone	=	53,7	—	53,1
Hydrogène	=	9,0	—	9,1
Oxigène	=	2,4	—	2,1
		100,0	—	100,0

L'éthal se combine avec l'acide sulfurique concentré, lorsqu'on chauffe le mélange au bain-marie. Si on dissout cette combinaison dans l'alcool et qu'on la neutralise par une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, il se précipite du sulfate de potasse, tandis que du sulfate double d'oxide de cétyle et de potasse et de l'éthal, restent dans la liqueur. Les cristaux qu'on obtient après l'évaporation de l'alcool sont purifiés par des cristallisations répétées, et lavés avec de l'éther, qui enlève l'éthal.

Ce corps cristallise en feuillets minces, parfaitement blancs et d'un éclat nacré. On ne connaît pas ses autres propriétés.

PRODUIT DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HYDRATE D'OXIDE DE CÉTYLE.

Cétène.

Formule : $C_{32}\,H_{64}$ (DUMAS et PÈLIGOT).
Composition :

32 at. de carbone	=	2445,920	—	85,97
64 at. d'hydrogène	=	399,244	—	14,03
1 at. de cétène	=	2845,264	—	100,00

On l'obtient en distillant de l'éthal avec de l'acide phosphorique anhydre plusieurs fois de suite; le produit qui passe est de l'éthal moins 2 atomes d'eau, enlevés par l'acide phosphorique.

C'est un liquide oléagineux incolore, et tachant le papier ; il ne se dissout pas dans l'eau, se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, et brûle avec une flamme fuligineuse. Il bout vers 275°, la densité de sa vapeur, trouvée par expérience, est de 8,007, représentant 4 volumes ; le calcul donne $\frac{31,372}{4} = 7,843$.

AMYLE.

Formule : $C_{10}\ H_{22}$. Symbole = *Ayl*.
Composition :

10 at. de carbone	= 764,35
22 at. d'hydrogène	= 137,27
1 at. d'amyle	= 901,62

Nous désignons par *amyle* le radical hypothétique d'une série de combinaisons, dont l'oxide hydraté est connu depuis longtemps sous le nom d'*huile de pommes de terre* (*fuseloel* des Allemands). Ce corps a été analysé par DUMAS et étudié plus tard par CAHOURS.

Voici les combinaisons que ce dernier chimiste a obtenues :

$C_{10}\ H_{22}$ = *Ayl*, amyle, inconnu.
$C_{10}\ H_{22}\ O$ = *Ayl* O, oxide d'amyle, inconnu.
$C_{10}\ H_{22}\ O,\ H_2\ O$ = *Ayl* O, *aq*. hydrate d'oxide d'amyle, huile de de pommes de terre.
$C_{10}\ H_{22}\ Br_2$ = *Ayl* Br_2 bromure d'amyle.
$C_{10}\ H_{22}\ J_2$ = *Ayl* J_2, iodure d'amyle.
$C_{10}\ H_{22}\ O,\ 2\ SO_3,\ H_2\ O$ = *Ayl* O, 2 SO_3, *aq*., sulfate acide d'oxide d'amyle.
$C_{10}\ H_{22}\ O,\ 2\ S\ O_3,\ Ba\ O$ = *Ayl* O, 2 S O_3, *Ba* O, sulfate d'oxide d'amyle et de baryte.
$C_{10}\ H_{22}\ O,\ C_4\ H_6\ O_3$ = *Ayl* O, *Ac* O_3, acétate d'oxide d'amyle.

Hydrate d'oxide d'amyle.

Formule : $C_{10} H_{24} O_2 = C_{10} H_{22} O, H_2 O$ (DUMAS, CAHOURS).

Synonymes : *huile de pommes de terre, alcool amilique, bihydrate d'amilène.*

Ce corps a été observé le premier par SCHÉELE dans l'eau-de-vie de pommes de terre. PELLETAN, DUMAS et CAHOURS l'ont soumis à un examen plus attentif.

Lorsqu'on distille l'eau-de-vie de pommes de terre, on remarque dans le récipient, vers la fin de l'opération, un liquide laiteux qui dépose, au bout d'un certain temps, de l'hydrate d'oxide d'amyle, mélangé d'eau et d'alcool. Le produit brut contient plus de la moitié de son poids de ces dernières substances ; il bout entre 85° et 90°. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, et, après l'avoir laissé en contact pendant quelque temps avec du chlorure de calcium, on le distille de nouveau. Dès que son point d'ébullition est arrivé à 132°, on change de récipient, car ce qui passe alors est parfaitement pur (CAHOURS).

L'hydrate d'oxide d'amyle est un liquide incolore, très fluide, d'un aspect huileux, d'une odeur forte, agréable à la première impression, mais plus tard nauséabonde à un haut degré. Lorsqu'on en respire la vapeur, on éprouve des douleurs asthmatiques qui excitent la toux et même des vomissements. Sa saveur est très âcre. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanc bleuâtre. Il bout à 132 à 761^{mm} de pression, son poids spécifique est 0,8124 à 150 ; la densité de sa vapeur est égale à 3,147, représentant 4 volumes (DUMAS). A — 19° ou — 20°, il se solidifie en produisant des feuillets cristallins. Il tache le papier ; les taches disparaissent au bout de quelque temps. Lorsqu'on le conserve dans des vases contenant de l'air, il prend une réaction acide. Il se dissout dans l'eau en petite quantité, en lui communiquant son odeur ; il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles, et avec l'acide acétique concentré ; il dissout le phosphore, le soufre et l'iode sans éprouver d'altération notable. On peut le mélanger également

avec de la potasse et de la soude caustique ; lorsqu'on le chauffe avec de l'hydrate de potasse sec, il y a dégagement d'hydrogène et formation de valérate de potasse (DUMAS et STAS). Il absorbe beaucoup de gaz chlorhydrique, en s'échauffant considérablement. Quand on le mélange avec de l'acide sulfurique concentré, celui-ci prend une teinte violette et il se produit du sulfate acide d'oxide d'amyle. L'acide nitrique et le chlore le décomposent. Lorsqu'on le distille avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un hydrogène carboné liquide, auquel CAHOURS a donné le nom d'*amilène.*

Lorsque, d'après GERHARDT, on ajoute du bichlorure d'étain à de l'hydrate d'oxide d'amyle, le mélange se colore en rouge en s'échauffant et dépose des cristaux qui ne paraissent être autre chose qu'une combinaison directe de bichlorure avec l'huile. Ces cristaux se décomposent rapidement à l'air en hydrate d'oxide d'amyle et bichlorure d'étain; l'eau effectue à l'instant même cette séparation. Ils se conservent pendant quelque temps dans un excès d'hydrate d'oxide d'amyle.

Bromure d'amyle.

Formule : $C_{10} H_{22} Br_2 = Ayl\ Br_2$ (CAHOURS).

Synonyme : *bromhydrate d'amilène.*

Ce composé s'obtient de la même manière que le corps iodé correspondant. Il se présente sous la forme d'un liquide oléagineux, incolore, volatil, plus pesant que l'eau, d'une saveur âcre et d'une odeur alliacée très pénétrante. Il ne s'altère pas à l'air et à la lumière ; on peut le distiller sans qu'il se décompose. Il s'enflamme difficilement et brûle avec une flamme fuligineuse, verte sur les bords. Les alcalis caustiques dissous dans l'eau l'attaquent difficilement, les mêmes corps dissous dans l'alcool le décomposent au contraire avec beaucoup de facilité. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Iodure d'amyle.

Formule : $C_{10} H_{22} J_2 = Ayl\ J_2$ (CAHOURS).

Syn. : *iodhydrate d'amilène.*

Pour préparer ce composé, on distille, à une douce chaleur, un mélange de 8 parties d'iode, 15 parties d'hydrate d'oxide d'amyle et 1 partie de phosphore. On lave à l'eau le produit obtenu, et après l'avoir fait digérer avec du chlorure de calcium, on le purifie par de nouvelles distillations.

C'est un liquide incolore, plus pesant que l'eau, d'une odeur piquante et d'une saveur alliacée. On peut le conserver dans l'obscurité, sans qu'il s'altère; mais dès qu'il vient en contact avec la lumière, il prend une couleur rouge jaunâtre. Il se comporte avec les alcalis comme le corps précédent. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 6,675; le calcul donne $\frac{27,542}{4} =$ 6,835.

Bisulfate d'oxide d'amyle.

Synonyme: *acide sulfoamilique.*

Lorsqu'on dissout dans l'eau du sulfate d'oxide d'amyle et de baryte et qu'on en précipite la baryte avec soin par des additions d'acide sulfurique étendu, il reste en dissolution du sulfate acide d'oxide d'amyle, que l'on peut évaporer à consistance sirupeuse à l'air ou dans le vide et qui, dans cet état, s'obtient quelquefois sous forme d'aiguilles très fines.

Ce corps forme avec les bases des composés (sulfoamilates), qui sont tous solubles dans l'eau; lorsqu'on en chauffe la solution aqueuse, celle-ci se décompose en acide sulfurique que les sels de baryte indiquent alors, et hydrate d'oxide d'amyle, qui se sépare sous forme d'une couche huileuse.

Sulfate d'oxide d'amyle et de potasse. — Formule du sel cristallisé: $Ayl\ O, 2\ S\ O_3, K\ O$. — On l'obtient en décomposant le sel de baryte correspondant par du carbonate de potasse et évaporant à cristallisation. Il forme des aiguilles ou des paillettes incolores, groupées autour d'un centre commun, très solubles dans l'eau et l'alcool, et ayant une saveur très amère.

Sulfate d'oxide d'amyle et de baryte. — Formule du sel cristallisé: $Ayl\ O, 2\ S\ O_3, Ba\ O + 3\ aq.$; du sel séché à 100°: $Ayl\ O, 2\ S\ O_3, Ba\ O + 2\ aq.$ — Pour le préparer, on mélange parties égales

d'acide sulfurique concentré et d'hydrate d'oxide d'amyle ; la combinaison se forme alors avec coloration de la masse et dégagement de chaleur, sans que toutefois il se produise de l'acide sulfureux. En neutralisant le mélange par du carbonate de baryte, on obtient un précipité de sulfate de baryte, tandis qu'il reste en dissolution du sulfate d'oxide d'amyle et de baryte, que l'on fait cristalliser par évaporation, après l'avoir décoloré préalablement au moyen du charbon animal. C'est ainsi que l'on obtient des feuillets nacrés, sans couleur ni odeur, d'une saveur amère, très solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool à chaud qu'à froid, et se dissolvant à peine dans l'éther. Si l'on fait bouillir la solution aqueuse de ce sel, elle se décompose en hydrate d'oxide d'amyle, acide sulfurique libre et sulfate de baryte. Le sel sec se décompose à 200°.

Avec l'*oxide de plomb* et la *chaux* on obtient des composés analogues ; ainsi le premier s'exprime par : $Ayl\ O,\ 2\ S\ O_3,\ Pb\ O + 2\ aq.$, le sel de chaux par : $Ayl\ O,\ 2\ S\ O_3,\ Ca\ O + 2\ aq.$ — Ce dernier paraît être plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante, car il ne se dissout pas dans cette dernière sans la troubler. La solution des deux sels se décompose par l'ébullition, absolument comme le sel de baryte.

Acétate d'oxide d'amyle.

Formule : $C_{10}\ H_{22}\ O,\ C_4\ H_6\ O_3 = Ayl\ O,\ Ac\ O_3$ (CAHOURS).

Synonyme : *Acétate d'amilène.*

Ce composé s'obtient facilement lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de 2 parties d'acétate de potasse, 1 partie d'hydrate d'oxide d'amyle et 1 partie d'acide sulfurique du commerce.

Le produit brut séché par du chlorure de calcium fondu, puis distillé sur du massicot, fournit l'acétate d'oxide d'amyle à l'état de pureté.

Ainsi préparé, c'est un liquide incolore, possédant une odeur éthérée et aromatique, insoluble dans l'eau et bouillant vers 120°. Lorsqu'on l'échauffe et qu'on en approche un corps en ignition, il s'enflamme et brûle alors avec une flamme bleue.

L'analyse a donné 64,92—64,96 de carbone, et 10,19—10,40 d'hydrogène; d'après le calcul ce composé contient 65,06 de carbone et 10,62 d'hydrogène.

PRODUIT DE L'OXIDATION DE L'HYDRATE D'OXIDE D'AMYLE.

Acide valérique.

Formule : $C_{10}\,H_{18}\,O_3 + aq.$ (Ettling, Dumas et Stas).

Lorsqu'on chauffe de l'hydrate d'oxide d'amyle avec de l'hydrate de potasse, il y a dégagement d'hydrogène et formation d'un sel de potasse, dont l'acide est identique, sous le rapport de la composition et des propriétés, avec celui qu'on retire de la racine de valériane (*valeriana officinalis*) en la distillant avec de l'eau. Pour l'obtenir pur, on traite le produit huileux de la distillation par de la potasse caustique qui, en s'emparant de l'acide, en sépare une huile volatile qui y était mélangée. Le valérate de potasse obtenu à l'état de dissolution, est soumis à l'évaporation; l'huile se volatilise, et le résidu sec, mélangé avec une quantité convenable d'acide sulfurique, fournit, par une nouvelle distillation, un liquide aqueux chargé d'acide valérique.

L'acide valérique se présente sous la forme d'une huile limpide, douée d'une odeur repoussante; son poids spécifique est de 0,944; il bout à 132°, et s'enflamme facilement en brûlant avec une flamme blanche fuligineuse. Il se mêle en toutes proportions avec l'éther, l'alcool, l'essence de térébenthine. Avec les bases, il forme des sels solubles, d'une saveur sucrée.

La formation remarquable de cet acide, au moyen de la potasse caustique et de l'hydrate d'oxide d'amyle, a été observée en premier lieu par Dumas. La réaction est analogue à celle en vertu de laquelle l'hydrure de benzoïle se transforme en acide benzoïque. Deux équivalents d'hydrogène sont remplacés dans l'huile de pommes de terre par 2 équivalents d'oxigène.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HYDRATE D'OXIDE D'AMYLE PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE ET LE CHLORE.

Outre le corps précédent, on ne connaît pas d'autres produits de la décomposition de l'hydrate d'oxide d'amyle que ceux que fournit l'acide phosphorique anhydre et le chlore.

(A) *Action de l'acide phosphorique anhydre.* — Lorsqu'on distille à plusieurs reprises de l'acide phosphorique anhydre avec de l'hydrate d'oxide d'amyle, ce dernier se décompose, et on obtient un liquide incolore, non oxigéné, qui est plus léger que l'eau et qui possède une odeur aromatique particulière. Ce corps, auquel CAHOURS a donné le nom d'*amilène*, fond à 160° ; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 5,061, ce qui correspond au nombre calculé : $\frac{9{,}8038}{2} = 4{,}90$, c'est-à-dire, 2 volumes, d'après la formule : $C_{10}\ H_{20}$. Cet hydrogène carboné a la même composition en centièmes que l'hydrure d'acétyle.

(B) *Action du chlore.* — Lorsqu'on fait arriver du chlore dans l'hydrate d'oxide d'amyle, le mélange noircit en dégageant de l'acide chlorhydrique. Le composé qu'on en retire, après l'action complète du chlore, se présente sous la forme d'un liquide brun, oléagineux, plus pesant que l'eau. Pour le rendre neutre, on le lave avec une solution de carbonate de soude et ensuite avec de l'eau. Il bout à 180°, ne se dissout pas dans l'eau et dans les solutions alcalines, et se dissout au contraire dans l'alcool et l'éther. Les solutions dans ces derniers véhicules ne précipitent pas tout de suite le nitrate d'argent, mais ce n'est qu'au bout d'un certain temps qu'il s'y forme du chlorure d'argent. Voici les analyses que CAHOURS en a faites :

Carbone	=	44,17	—	44,28
Hydrogène	=	6,10	—	6,00
Oxigène	=	11,35	—	11,34
Chlore	=	38,38	—	38,38
		100,00	—	100,00

Le même chimiste en déduit la formule $C_{10}\ H_{17}\ Cl_3\ O_2$, et appelle ce corps *chloramilal*, en le comparant ainsi au chloral.

GLYCÉRYLE.

Formule : $C_6 H_{14}$; symbole = *Gl*.
Composition :

6 at. de carbone	=	458,61
14 at. d'hydrogène	=	87,35
1 at. de glycéryle	=	545,96

Depuis fort longtemps on connaît, sous le nom de *glycérine*, l'hydrate d'un oxide organique, qu'on rencontre tout formé dans la nature, et qui, en combinaison avec certains acides, constitue la classe nombreuse de substances solides et liquides qu'on désigne généralement sous le nom de *corps gras*.

Nous admettons dans cet oxide un radical particulier, auquel nous donnons le nom de *glycéryle*.

L'*oxide de glycéryle* est une combinaison de ce radical avec 5 atomes d'oxigène = $C_6 H_{14} O_5$; on ne le connaît qu'en combinaison avec l'eau et les acides.

Hydrate d'oxide de glycéryle.

Formule : $C_6 H_{14} O_5 + aq$. (CHEVREUL, PELOUZE).

				Analyse.		Théorie.
6 at. de carbone	=	458,610	—	40,071	—	39,59
16 at. d'hydrogène	=	99,836	—	8,925	—	8,61
6 at. d'oxigène	=	600,000	—	51,004	—	51,80
1 at. d'hyd. d'ox. de glyc.	=	1158,446	—	110,000	—	100,00

Ce corps a été découvert par SCHÉELE, qui lui donna le nom de *principe doux des huiles*. CHEVREUL est le premier qui en reconnût l'importance, en montrant combien il est répandu dans la nature; c'est à lui et à PELOUZE que nous devons des recherches exactes sur la véritable constitution de ce corps.

L'hydrate d'oxide de glycéryle est contenu dans les huiles grasses et les suifs, en combinaison avec les acides oléique, stéarique et margarique; on l'en sépare en faisant bouillir ces ma-

tières avec de l'eau et des bases puissantes, qui s'emparent des acides dont nous venons de parler. On décompose alors les nouveaux sels par de l'acide tartrique ou de l'acide sulfurique, et l'on obtient ainsi un liquide qui renferme en dissolution l'hydrate d'oxide de glycéryle et un sel à base d'alcali, tandis que les acides se trouvent séparés. Si l'on évapore la dissolution et qu'on traite le résidu par de l'alcool froid, celui-ci dissout l'hydrate d'oxide de glycéryle et laisse le sel à base d'alcali qui y est insoluble.

La méthode la plus commode et celle qui fournit en même temps le produit plus pur et en plus grande quantité, consiste à saponifier l'huile d'olive avec de la litharge et un peu d'eau. L'hydrate d'oxide de glycéryle se dissout alors dans l'eau ; au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, on en sépare l'oxide de plomb qui est resté en dissolution.

Si le produit est coloré, on peut le purifier par du charbon. Enfin on l'évapore au bain-marie et on le sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique.

L'hydrate d'oxide de glycéryle se présente alors sous la forme d'un sirop incolore ou légèrement jaunâtre, sans odeur, d'une saveur douce très prononcée, d'un poids spécifique de 1,252 à 1,27 (Chevreul); il se mêle avec l'eau et l'alcool, en toutes proportions; il est insoluble dans l'éther. Il se volatilise en petite quantité avec les vapeurs d'eau. On ne peut pas le distiller, la chaleur le détruit. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme lumineuse.

L'acide nitrique le transforme en acide oxalique; le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique le convertissent en acide formique et acide carbonique.

Quand on le fait bouillir avec du sulfate de cuivre, il en précipite du cuivre métallique. Sa dissolution aqueuse se conserve sans altération dans des vases fermés ou ouverts ; elle n'est pas fermentescible.

Il se combine avec l'acide sulfurique, en donnant naissance au bisulfate d'oxide de glycéryle ; il se combine également avec la potasse et la baryte, et dissout à chaud l'oxide de plomb, tous les sels déliquescents, le sulfate de potasse, le sulfate de soude, le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent et le nitrate de potasse.

Le chlore et le brome l'altèrent ; ce dernier s'y dissout avec

production de chaleur; en ajoutant de l'eau et chauffant, on obtient une solution d'acide bromhydrique et une liqueur pesante de consistance huileuse, d'une odeur éthérée agréable, qui se dissout dans l'alcool et l'éther, et qui présente la composition $C_6 H_{11} O_5 Br_3$.

Le chlore gazeux convertit l'hydrate d'oxide de glycéryle en un corps blanc, solide et floconneux ($C_6 H_{11} O_5 Cl_3$), d'une odeur éthérée agréable et d'une saveur astringente, acide et amère à la fois.

Bisulfate d'oxide de glycéryle.

Formule : $2 SO_3, C_6 H_{14} O_5 + aq$.

Synonyme : *acide sulfoglycérique.*

Quand on mêle 1 partie d'acide sulfurique concentré avec $\frac{1}{2}$ partie d'hydrate d'oxide de glycéryle, ces deux corps se combinent en dégageant beaucoup de chaleur, mais sans noircir. D'après PELOUZE et FRÉMY, on obtient le même composé, en traitant les huiles et les suifs par l'acide sulfurique concentré.

Pour l'isoler à l'état de pureté, on se procure une dissolution de bisulfate d'oxide de glycéryle et de chaux, d'où l'on précipite la chaux avec précaution par de l'acide oxalique.

C'est une liqueur franchement acide, qui précipite les sels de baryte et de chaux et qui décompose les carbonates avec effervescence. On ne peut pas la conserver, car elle se décompose peu à peu en hydrate d'oxide de glycéryle et acide sulfurique. Cette décomposition est plus rapide encore quand on la chauffe légèrement.

En neutralisant le bisulfate d'oxide de glycéryle par des bases, on obtient des sels doubles solubles (sulfoglycérates).

Les combinaisons de chaux et de baryte sont très solubles et cristallisables ; leurs dissolutions se décomposent, par l'ébullition, en sulfate à base d'oxide métallique et hydrate d'oxide de glycéryle.

Sulfate double d'oxide de glycéryle et de chaux. — Formule : $2 SO_2, C_6 H_{14} O_5, Ca O$ (PELOUZE).

On se procure ce sel en neutralisant le mélange d'acide sulfurique et d'hydrate d'oxide de glycéryle, étendu d'eau, par du carbonate

de chaux, séparant par filtration le précipité de sulfate de chaux, et évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Par le refroidissement, le sel cristallise en aiguilles prismatiques ou en lamelles incolores, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. Ces cristaux sont solubles dans la moitié de leur poids d'eau et insolubles dans l'alcool et l'éther. La dissolution aqueuse a une saveur amère. Ce sel se décompose à 140° ou 150°, en dégageant des vapeurs d'une odeur très désagréable et irritant fortement les yeux; le résidu est formé de charbon et de sulfate de chaux.

Le sulfate double d'oxide de glycéryle et de plomb possède, d'après PELOUZE, une composition analogue à celle du sel de chaux. Il est probable que l'oxide de glycéryle se trouve également dans la nature en combinaison avec des acides autres que les acides gras; ces combinaisons mériteraient bien d'être examinées. Ainsi le *benzoate d'oxide de glycéryle* posséderait la même composition que la picrotoxine; de même la mannite pourrait être un oxide de glycéryle.

ADDITIONS.

A la page 270. *Benzile.*

D'après ZININ, on obtient le benzile d'une manière très facile, en chauffant la benzoïne avec de l'acide nitrique.

A la page 325. *Sulfhydrate de sulfure d'éthyle* (mercaptan).

Le mercaptan en contact avec l'acide nitrique se transforme, à l'aide d'une légère chaleur, en un acide nouveau qui renferme du sulfure d'éthyle et les éléments de l'acide sulfurique $C_4\ H_{10}\ S_2\ O_5$. Cet acide produit avec la baryte, et en général avec toutes les bases, des sels solubles, qui se distinguent par la facilité avec laquelle ils cristallisent et par la netteté de leur forme (LOEWIG, KOPP).

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE

DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

AMIDE.

OXIDE DE CARBONE.

CYANOGÈNE.

BENZOILE.

CINNAMYLE.

SALICYLE.

ÉTHYLE.

ACÉTYLE.

APPENDICE AUX COMBINAISONS D'ÉTHYLE ET D'ACÉTYLE.

METHYLE.

FORMYLE.

CÉTYLE.

AMYLE.

GLYCÉRYLE.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.